

Resumen

A lo largo de estos últimos años, las constantes presiones legislativas ambientales sobre la industria de procesos (química, metalúrgica, petroquímica, farmacéutica) para reducir el impacto de sus vertidos al medio, está obligando a desarrollar nuevos tratamientos destinados a la reducción de su carga contaminante. Dentro de estos residuos se encuentran los efluentes de alta salinidad, los cuales requieren de tratamientos de desalinización previos para minimizar el impacto que estos puedan tener sobre los medios receptores, por ejemplo vertidos a aguas superficiales o marinas. Es en estos tratamientos donde se centra el presente proyecto, el cual pretende ofrecer una alternativa viable y económica a fin de asegurar que dichos afluentes no supongan un problema para el medio.

En este proyecto, se pretende demostrar la validez que presentan los métodos basados en la electrodiálisis (ED) con membranas de intercambio iónico para la desalinización de corrientes de elevada salinidad provenientes del rechazo producido por una industria química dedicada a la producción de colorantes y derivados. Para ello, el estudio se ha dividido en la integración de dos tecnologías: la selectrodiálisis (SED), técnica de rigurosa actualidad, la cual permite la separación de los iones presentes en la corriente salina en función del valor de su valencia y la electrodiálisis con membranas bipolares (EDMB), la cual a partir de la disociación del agua permite la obtención de ácidos y bases. Además, debido a la presencia de tiosulfatos, generados en la etapa de síntesis de los colorantes, se ha realizado un estudio basado en métodos de oxidación, por reacción y electroquímicos, los cuales permiten la conversión de estos contaminantes a sulfatos.

Para la realización del proyecto, en el caso de tratarse de SED y EDMB, se ha trabajado con una planta a escala laboratorio equipada con una celda de ED. Primero, a partir de alimentaciones sintéticas constituidas por Cl^- y SO_4^{2-} se han optimizado los parámetros correspondientes a la SED que ofrecían un mayor rendimiento de separación. Una vez optimizados, se han llevado a cabo los ensayos con aguas reales los cuales han consistido en la separación de los iones presentes mediante SED y en la transformación posterior usando EDMB de las corrientes obtenidas en los ácidos y bases de interés. Por otro lado, en los ensayos de oxidación química se ha empleado una simulación de un reactor batch mientras que en los ensayos de oxidación electroquímica se ha hecho uso de dos configuraciones de celda, dividida y no dividida, estudiando el comportamiento de dos tipos de ánodos: diamante dopado con boro (DDB) y dimensionalmente estable (DSA).

El seguimiento de las concentraciones de los diferentes iones se ha realizado mediante cromatografía iónica y espectrofotometría UV-Visible. A partir de estos valores se ha comprobado la eficacia de los procesos evaluados determinando las purezas correspondientes a cada corriente si se trataba de SED y EDMB o bien los rendimientos de conversión obtenidos en el caso de los métodos de oxidación. Además, se ha calculado el consumo energético para la concentración de producto producida al implementar las técnicas de ED.

Como resultado de la experimentación, con la implementación de SED en el proceso, se han logrado corrientes de salmuera con un 88% de pureza en Cl^- y corrientes de producto con un 96% de pureza en SO_4^{2-} a partir de alimentaciones de aguas reales. Además, se han conseguido obtener, aplicando EDMB, disoluciones de NaOH 2,3 M y 1 M prácticamente puras, las cuales tiene una alto valor económico, y soluciones de HCl 1,3 M y H_2SO_4 0,4 M.

Sumario

Resumen	1
1. Glosario.....	7
2. Prefacio	11
2.1 Origen del proyecto.....	11
3. Introducción	13
3.1 Objetivos del proyecto	13
3.2 Alcance del proyecto.....	13
4. Estado del arte.....	15
4.1 Tipos de membranas de intercambio iónico.....	15
4.2 Electrodiálisis (ED).....	17
4.2.1 Configuración y funcionamiento de la celda	18
4.2.2 Aplicaciones.....	18
4.3 Selectrodiálisis (SED)	19
4.3.1 Configuración y funcionamiento de la celda	19
4.3.2 Aplicaciones.....	21
4.4 Electrodiálisis con membranas bipolares (EDMB).....	23
4.4.1 Configuración y funcionamiento de la celda	24
4.4.2 Aplicaciones.....	26
4.5 Métodos de oxidación de tiosulfato	28
4.5.1 Oxidación de tiosulfatos mediante reacción con sulfato de cobre.	28
4.5.2 Oxidación electroquímica de tiosulfatos mediante ánodo de diamante dopado con boro (DDB) y ánodo dimensionalmente estable (DSA).	29
4.5.3 Oxidación de tiosulfatos mediante dismutación de tiosulfato sódico.....	29
5. Metodología experimental	31
5.1 Módulo de electrodiálisis	31
5.1.1 Planta a escala laboratorio.....	31
5.1.2 La celda de electrodiálisis	33
5.1.3 El software de control	37
5.2 Sistemas de oxidación de tiosulfato	39
5.2.1 Oxidación electroquímica.....	39
5.2.2 Oxidación con sulfato de cobre	40
5.3 Planificación de los experimentos	40

5.4 Procedimiento experimental.....	46
5.4.1 Experimentos de electrodiálisis	46
5.4.2 Experimentos de oxidación	49
5.5 Análisis de las muestras	50
5.5.1 Análisis de muestras mediante cromatografía iónica (CI).....	50
5.5.2 Análisis de muestras mediante espectrofotometría UV-Visible.....	50
5.5.3 Análisis de muestras por volumetría.	51
5.5.4 Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).....	52
5.5.5 Análisis de sólidos mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	52
5.5.6 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).	53
5.6 Estimación de los parámetros de consumo energético y pureza de los productos obtenidos.	54
5.6.1 Consumo energético	54
5.6.2 Pureza de las corrientes de producto	54
6. Análisis y discusión de los resultados	55
6.1 Experimentos con muestras sintéticas.....	55
6.1.1 Selección de la mejor disolución en el compartimento de producto.....	55
6.1.2 Determinación de las mejores concentraciones de salmuera y producto	58
6.1.3 Ensayo utilizando una alimentación de tres aniones.	60
6.2 Experimentos con muestras reales	61
6.2.1 Caracterización de las muestras reales.....	62
6.2.2 Experimentos de oxidación de tiosulfatos	63
6.2.3 Tratamiento de las aguas reales con sistemas de ED: SED y EDMB.....	69
6.2.4 Experimentos de EDMB con muestras de SED.....	72
6.3 Análisis de los consumos energéticos	74
6.4 Diagramas finales de los procesos industriales	75
7. Estudio económico del proyecto	79
7.1 Costes en equipamiento y material	79
7.2 Costes de los reactivos.....	80
7.3 Costes en personal	81
7.4 Otros costes.....	82
7.5 Coste del proyecto	82
8. Planificación	83
9. Análisis del impacto ambiental y buenas prácticas de laboratorio	85
9.1 Gestión de los residuos generados	85
9.2 Impacto por emisiones.....	86

9.3 Impacto ambiental a gran escala.....	86
Conclusiones	87
Propuesta de continuidad	89
Agradecimientos	91
Bibliografía	93
Referencias bibliográficas.....	93

1. Glosario

CI	Cromatografía iónica
COT	Carbono orgánico total
DDB	Diamante dopado con boro (ánodo)
DQO	Demanda química de oxígeno
DSA	Dimensionalmente Estable (ánodo)
ED	Electrodiálisis
EDM	Electrodiálisis metátesis
EDMB	Electrodiálisis con membranas bipolares
HDPE	Polietileno de alta densidad (<i>High Density Polyethylene</i>)
IVA	Impuesto sobre el valor añadido
MAV	Membrana aniónica monovalente
MCV	Membrana catiónica monovalente
MB	Membrana bipolar
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MIA	Membrana de intercambio aniónico
MIC	Membrana de intercambio catiónico
NF	Nanofiltración
OI	Ósmosis Inversa
SED	Selectrodiálisis
ZLD	Descarga líquida cero (<i>Zero Liquid Discharge</i>)
C_i	Concentración del ion i (mM)
C_{ion}	Concentración del ion a valorar (M)
V_{eq}	Volumen de equivalencia (mL)
C_v	Concentración del valorante (M)
V_m	Volumen de la muestra (mL)
m_{p1}	Masa producida en los ensayos de SED (kg)
m_{p2}	Masa producida en los ensayos de EDMB (kg)

Nomenclatura química

H_2O	Agua
HCl	Ácido clorhídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HF	Ácido fluorhídrico
HNO_3	Ácido nítrico
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
CaO	Óxido de calcio o cal apagada
CaCO_3	Carbonato de calcio
Ca(OH)_2	Hidróxido de calcio
Fe(OH)_3	Hidróxido de hierro (III)
NaOH	Hidróxido de sodio
NR^+OH^-	Hidróxido de amonio cuaternario
NH_4NO_3	Nitrato de amonio
KNO_3	Nitrato de potasio
KF	Fluoruro de potasio
NaCl	Cloruro de sodio
FeCl_2	Cloruro de hierro (II)
Na_2SO_3	Sulfito de sodio
NaHSO_3	Bisulfito de sodio
Na_2SO_4	Sulfato de sodio
PzH_2SO_4	Sulfato de piperazina
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de sodio
CuSO_4	Sulfato de cobre
CuS	Sulfuro de cobre
NH_3	Amoníaco
H_2	Hidrógeno (gas)
SO_2	Dióxido de azufre (gas)
Cu	Cobre elemental
O	Oxígeno elemental
S	Azufre elemental
OH^-	Ion hidroxilo

Cl⁻	Anión cloruro
ClO⁻	Anión hipoclorito
SO₄²⁻	Anión sulfato
S₂O₃²⁻	Anión tiosulfato
CO₃²⁻	Anión carbonato
HCO₃⁻	Anión bicarbonato
HSO₃⁻	Anión bisulfito
HSO₄⁻	Anión bisulfato
H_xPO₄^{y-}	Anión hidrogenofosfato genérico
S²⁻	Anión sulfuro
-SO₃⁻	Radical sulfito (grupo funcional)
-COO⁻	Radical carboxilo (grupo funcional)
H⁺	Protones
HPz⁺	Piperazina protonada
Na⁺	Catión sodio
NH₄⁺	Catión amonio
Ca²⁺	Catión calcio
Mg²⁺	Catión magnesio
Fe²⁺	Catión hierro (II)
Cu²⁺	Catión cobre (II)
-NR₃⁺	Radical amonio cuaternario (grupo funcional)
M⁺ / A⁺	Catión genérico
X⁻ / B⁻	Anión monovalente genérico
C²⁻	Anión divalente genérico
HX	Ácido genérico
MOH	Base genérica

2. Prefacio

2.1 Origen del proyecto

El presente proyecto de final de grado es una aportación al estudio que se está realizando dentro del departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, englobado por el proyecto de investigación: “Valorización de sub-productos de efluentes industriales: integración de tecnologías de membranas en las etapas de separación, concentración y purificación (Waste2Product)” con referencia CTM2014-57302-R y financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad.

En este proyecto de final de grado se estudia la viabilidad de los procesos de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico, en concreto de la selectrodiálisis y la electrodiálisis con membranas bipolares, para la desalinización de efluentes industriales de elevada salinidad procedentes de una industria química dedicada a la fabricación de tintes y derivados a fin de obtener corrientes de producto que no supongan un problema ambiental y/o valorizarlas como ácidos y bases. Además, se incorporan métodos enfocados a la reducción de contaminantes no deseados, oxidación química y electroquímica, con la finalidad de conseguir corrientes más asimilables para los procesos de electrodiálisis.

3. Introducción

3.1 Objetivos del proyecto

El presente proyecto tiene como objetivo principal evaluar la integración de dos procesos de electrodiálisis (selectrodiálisis y electrodiálisis con membranas bipolares) para la separación de los iones disueltos en una corriente industrial residual de elevada salinidad a fin de conseguir efluentes con unas concentraciones que no supongan un problema ambiental y/o poderlos valorizar como ácidos y bases fuertes.

Complementario a este objetivo, también se buscan métodos de transformación de contaminantes no deseados, en este caso tiosulfato, para una mejor asimilación de las corrientes en los procesos de electrodiálisis. Finalmente, como objetivos secundarios se estudia la incorporación de posibles pre-tratamientos para las corrientes salinas a tratar y se evalúa el consumo energético asociado a los procesos de electrodiálisis.

3.2 Alcance del proyecto

El proyecto está englobado dentro del marco de proyectos de investigación del departamento de Ingeniería Química dedicados a la integración de procesos de separación y concentración para la valorización de residuos industriales.

En este proyecto, se pretenden evaluar la aplicación de membranas de intercambio iónico en procesos de selectrodiálisis (SED) para la desalinización de corrientes residuales de elevada salinidad. Asimismo, también se estudia la validez de incorporar un proceso de electrodiálisis con membranas bipolares (EDMB) posterior al tratamiento con SED a fin de obtener los ácidos y bases derivados de las corrientes salinas.

Por otro lado, se ha validado la integración de métodos de oxidación química y electroquímica para solventar las limitaciones de los procesos de membranas a la hora de separar tiosulfatos de sulfatos. En este presente estudio para solventar estas limitaciones, se ha estudiado la oxidación de tiosulfato a sulfato. Finalmente, se ha evaluado la integración de procesos de eliminación de materia orgánica mediante carbón activo y de eliminación de calcio y magnesio por intercambio iónico utilizando zeolitas.

No se incluyen en este proyecto estudios basados en los parámetros como el pH de las corrientes salinas o de la temperatura. Además, tampoco se contemplan ensayos en modos de operación semi-batch y continuo ni configuraciones de celdas de menos de tres compartimentos siendo siempre el modo batch y la configuración en tres compartimentos los criterios elegidos para la realización de los experimentos de SED y EDMB.

4. Estado del arte

A lo largo de estos últimos años, la búsqueda de nuevas técnicas enfocadas en la desalinización de efluentes industriales ha experimentado un crecimiento notable. Ésta, motivada por el aumento de la población así como de las cada vez más severas restricciones ambientales, tiene como principales objetivos la obtención de agua con bajos contenidos en especies contaminantes y la valorización de las especies disueltas de forma directa como sales o su transformación en compuestos de interés industrial como ácidos y bases [1,2]. Por estos y más motivos, diferentes tecnologías de membranas como la Osmosis Inversa (OI), la Nanofiltración (NF) y la Electrodiálisis (ED), método en el que se centrará el trabajo, han cobrado gran importancia dentro del campo de tratamiento de aguas.

En el siguiente apartado, debido al uso de membranas, concretamente de intercambio iónico, por parte de la ED para realizar sus funciones, se realizará una breve descripción de los diferentes tipos de membranas utilizados. A continuación se hablará de la ED y algunas de sus variantes: la Selectrodiálisis (SED) y la Electrodiálisis con Membranas Bipolares (EDMB). Para ello, primero se introducirá la técnica, a continuación su configuración y finalmente se realizará una breve descripción de sus aplicaciones.

Finalmente y como apartado adicional, a causa de la presencia de otros contaminantes no deseados en las aguas residuales que se tratarán, entre los cuales destaca el tiosulfato, se explicarán diferentes métodos de oxidación de dicha especie los cuales tienen como objetivo su transformación, mediante reacción química o electroquímica, a sulfato el cual presenta un mejor comportamiento ante los procesos de tratamiento de aguas citados anteriormente.

4.1 Tipos de membranas de intercambio iónico

Se definen como membranas de intercambio iónico aquellas que, formadas a partir de una matriz polimérica, son capaces de dejar pasar iones a través de ellas. Estas suelen clasificarse en dos grandes grupos dependiendo de la naturaleza de los iones que la atraviesan, esto es:

- **Membranas de Intercambio Catiónico (MIC):** incorporan dentro de la matriz grupos orgánicos de carga negativa, generalmente ácidos sulfónicos ($-\text{SO}_3^-$) o carboxílicos ($-\text{COO}^-$), los cuales permiten la migración de cationes cuando se someten a la fuerza de un campo eléctrico.
- **Membranas de Intercambio Aniónico (MIA):** al contrario que las MIC, estas reúnen dentro de la matriz grupos orgánicos de carga positiva, normalmente amonio cuaternario ($-\text{NR}_3^+$), los cuales permiten la migración de aniones cuando se someten a la fuerza de un campo eléctrico.

En la figura 4.1 se muestra un sencillo esquema estos fenómenos.

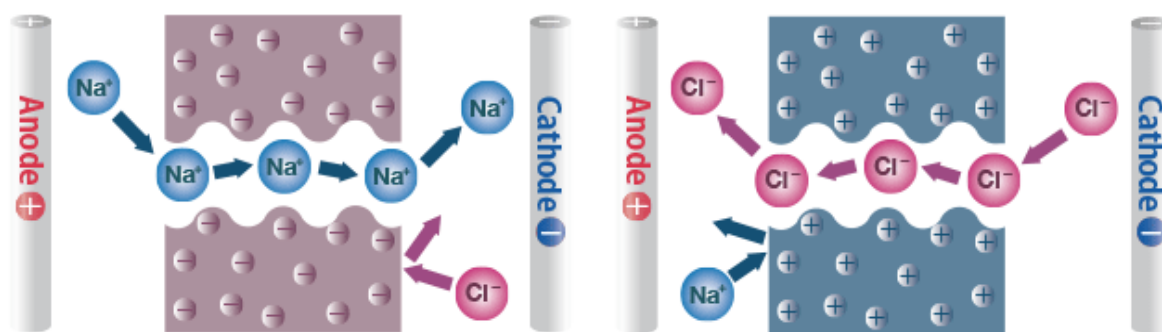


Figura 4.1 Selectividad de las membranas. A la izquierda MIC, a la derecha MIA

Como se puede observar, al aplicar corriente entre los electrodos, los iones de carga opuesta a la establecida por la membrana son capaces de circular a través de ella mientras que los iones de igual carga son repulsados. De este modo, si la muestra a tratar contiene Na^+ y Cl^- los primeros migrarán por la MIC hacia el cátodo y los segundos por la MIA hacia el ánodo como bien se muestra en la figura 4.1. Cabe decir que esto no siempre ocurre ya que la selectividad de las membranas rara vez es ideal y a grandes concentraciones también cobran un papel relevante los fenómenos de difusión, lo cual induce a la migración de iones de igual carga provocando una pequeña contaminación en las corrientes.

Este tipo de membranas a su vez se pueden dividir en diferentes subgrupos dependiendo de la selectividad que presenten ante la presencia de diferentes sustancias. Así, se pueden clasificar en:

- **Membranas Estándar o No Selectivas:** permiten el paso de cualquier anión si se tratan de MIA o de cualquier catión si se tratan de MIC mostrando muy bajos factores de selectividad independientemente de la naturaleza y carga de los iones
- **Membranas Bipolares (MB):** surgen de la unión entre dos membranas estándar, una MIC y una MIA, la cuales están en contacto directo o bien quedan separadas por una región intermedia porosa llamada región de transición. Estas tienen la peculiaridad de liberar protones (H^+) e iones hidroxilo (OH^-) al aplicar corriente eléctrica, los cuales, en combinación con los iones aportados por la alimentación, permiten obtener ácidos y bases.
- **Membranas Selectivas a Iones Monovalentes:** se caracterizan por separar iones monovalentes de polivalentes dentro de una mezcla en base a mayores factores de selectividad. En este grupo se encuentra las Membranas Aniónicas Monovalentes (MAV) la cuales separan aniones de diferente valencia, por ejemplo Cl^- de SO_4^{2-} , y las Membranas Cationicas Monovalentes (MCV) que realizan la misma tarea pero con cationes, por ejemplo separar Na^+ de Ca^{2+} .
- **Membranas Reforzadas de Elevada Estabilidad:** se tratan de MIC o MIA con una estructura más robusta tanto a nivel químico como físico situadas en las posiciones finales de las celdas de electrodiálisis y que son utilizadas para proteger los electrodos de sustancias no deseadas.

Finalmente, otra clasificación que se suele atribuir a las membranas de intercambio iónico tiene que ver con la estructura de las mismas. Dependiendo del proceso de incorporación de los grupos orgánicos a la matriz, estas se dividen en:

- **Homogéneas:** las cargas son introducidas directamente dentro del polímero durante su fabricación. Esto permite una mayor cohesión y distribución de las cargas por la membrana. Suelen ser las más comunes.
- **Heterogéneas:** formadas a partir la sinterización de una mezcla de resina de intercambio iónico en polvo y la matriz polimérica. Como resultado, los grupos orgánicos quedan incrustados y desorganizados proporcionando una peor circulación de los iones.

Un detalle de las estructuras citadas se puede ver en la figura 4.2.

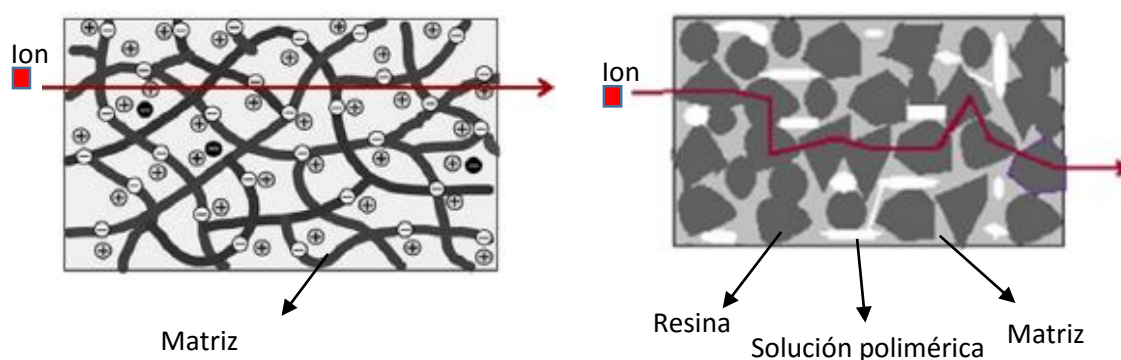


Figura 4.2 Estructura de las membranas. Izquierda: homogénea, Derecha: heterogénea [2]

Todas las membranas citadas deben de cumplir con una serie de estándares de calidad para garantizar su correcto funcionamiento. Estos suelen ir relacionados, entre otros parámetros, con la capacidad que presenta la membrana para dejar migrar ciertas sustancias iónicas a través de ella (permselectividad), la estabilidad química y térmica, la morfología de la membrana o la resistencia eléctrica. Así, a modo de ejemplo, una membrana homogénea presentaría una alta permselectividad y estabilidad química pero una baja resistencia eléctrica mientras que una heterogénea sería eléctricamente más resistente pero su permselectividad sería baja [2].

4.2 Electrodialisis (ED)

La ED es una tecnología la función de la cual es la separación de especies iónicas disueltas en medio acuoso mediante el uso de membranas de intercambio iónico usando un campo eléctrico como fuerza impulsora [3].

Esta técnica se abastece únicamente de dos tipos de membranas iónicas: las MIC y las MIA. Las primeras tienen la función de separar las sustancias catiónicas de la mezcla mientras que las segundas se encargan de las aniónicas. La intercalación estratégica de estas más la inclusión de unos separadores especiales (*spacers*) entre las membranas forma la denominada celda de electrodialisis.

4.2.1 Configuración y funcionamiento de la celda

La celda básica de ED convencional sigue la configuración mostrada en la figura 4.3.

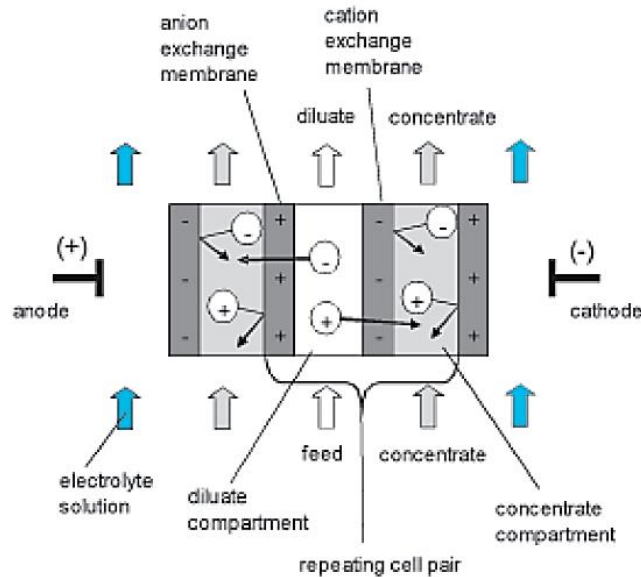


Figura 4.3 Configuración de una celda electrolítica [4]

En ella se puede ver como una serie de MIC y MIA son alternadas entre el espacio comprendido entre cátodo y ánodo. Como ya se ha introducido anteriormente, entre las membranas se encuentran los denominados *spacers*. Estos tienen la tarea de dirigir las diferentes corrientes de cada disolución además de ayudar a la dispersión del líquido por las membranas. La combinación de las membranas y *spacers* constituye una unidad repetitiva siendo la repetición de cada unidad lo que conforma la denominada celda de ED convencional.

Respecto a su funcionamiento, la celda actúa de la siguiente manera: siguiendo el esquema representado en la figura 4.3, al bombear una solución electrolítica a través del compartimento de alimentación (*Feed*) y aplicando corriente eléctrica a través de los electrodos ésta experimenta una desconcentración debida por una parte a la migración de los cationes a través de las MIC y por otra a la migración de los aniones a través de las MIA. Estos cationes y aniones quedan retenidos en el siguiente compartimento ya que a continuación se encuentran con una membrana de igual polaridad. Como resultado se obtiene una corriente electrolítica concentrada (*Concentrate*) entre los compartimentos alternados mientras que en el resto se obtiene una solución pobre en iones (*Diluate*) [2,5] También conviene decir que en el compartimento más próximo a los electrodos se hace circular una solución para asegurar su correcto funcionamiento.

4.2.2 Aplicaciones

A lo largo de estos últimos años, la ED convencional ha ido cobrando importancia en el mundo de la industria. La incorporación de unidades de ED en procesos tan complejos como los que se llevan a cabo en una planta bioquímica para la obtención de proteínas [3] o bien en la industria alimentaria para la disminución de la acidez en zumos [6] son algunos de los ejemplos donde se puede observar la expansión que ha experimentado dicho método. Pero es en las plantas de tratamiento de aguas donde la ED, junto con otras tecnologías, se ha consolidado como técnica indispensable. Es por ello que su principal aplicación es la producción de aguas menos salinas que sean aptas para el consumo humano o bien mediante la combinación con EDMB para transformar estas corrientes en otros

componentes (ácidos o bases) de interés industrial siempre y cuando cumplan con los requisitos establecidos por la normativa medioambiental [1-3]. Cabe decir que a pesar de las numerosas ventajas, como por ejemplo su bajo coste operacional o su facilidad de uso, éste también cuenta con una serie de limitaciones que lo hacen menos efectivo en comparación a otros métodos como la OI, principal alternativa. La ED convencional está pensada para la separación de iones, sin prestar atención a partículas de tamaño reducido, por ejemplo microorganismos, la cual cosa reduce su efectividad frente a la OI si el objetivo es la potabilización de agua. Además, se produce un alto consumo energético si las concentraciones de sal en la alimentación son elevadas hecho que suele ser común en efluentes industriales [2].

4.3 Selectrodiálisis (SED)

Aplicando el mismo fundamento que la ED convencional, la SED se caracteriza por la incorporación de una serie de membranas selectivas que permiten fraccionar iones de diferente carga, en otras palabras, la separación de iones monovalentes y polivalentes. Como ya se ha introducido en el apartado 4.1, este tipo de membranas reciben el nombre de membranas selectivas monovalentes entre las cuales se encuentran las Membranas Catiónicas Monovalentes (MCV) y las Membranas Aniónicas Monovalentes (MAV) siendo estas últimas las más utilizadas.

Este método permite un grado de separación más específico que el proporcionado por la ED convencional cosa que le da cierto interés si la naturaleza de los iones a tratar es un factor a tener en cuenta.

4.3.1 Configuración y funcionamiento de la celda

La configuración de una celda de SED se asemeja a la usada en ED convencional pero añadiendo una o más MAV entre la membranas catiónicas y aniónicas no selectivas. Un ejemplo de configuración es la que se muestra en la figura 4.4:

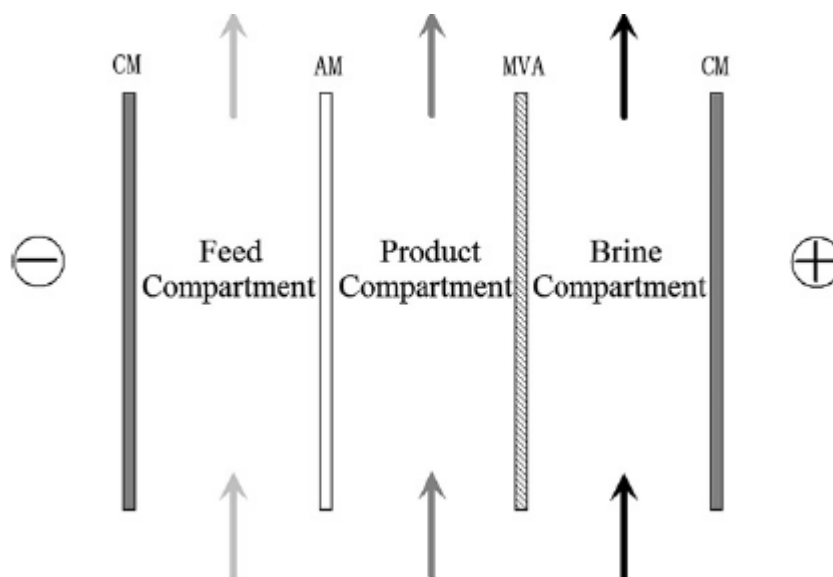


Figura 4.4 Configuración estándar de una celda de SED [6]

En la figura 4.4 se puede observar la distinción entre tres compartimentos (*Feed*, *Product*, *Brine*) los cuales albergarán las diferentes corrientes necesarias para que se produzca la separación y fraccionamiento de los iones. Además se debe añadir que la unidad repetitiva mostrada en la figura no es permutable, en otras palabras, existe únicamente una configuración que logre el correcto funcionamiento del método, como bien se muestra en la figura 4.5:

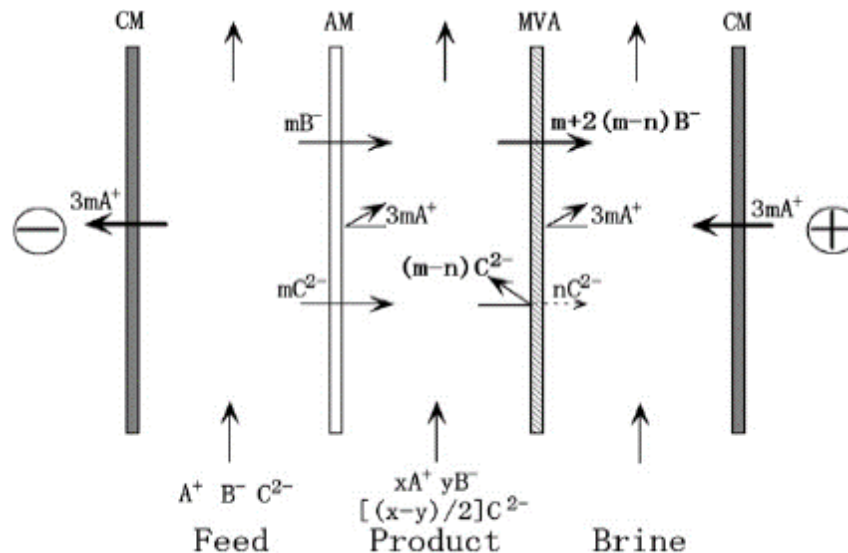


Figura 4.5 Esquema de funcionamiento de una celda SED estándar [7]

En la figura 4.5 se puede observar el típico escenario de separación y fraccionamiento de iones monovalentes y divalentes. El proceso es el siguiente:

- Siendo A^+ la cantidad de cationes y B^- y C^{2-} la cantidad de aniones de distinta valencia que aporta la corriente de alimentación (*Feed*), al aplicar corriente eléctrica a los electrodos se produce la migración de los aniones a través de la MIA mientras que los cationes migran a través de la MIC.

Como muestra la figura 4.5 y siguiendo los balances de materia, si se supone la variable m como la cantidad de moles introducida de cada sustancia, deberían migrar igual número de aniones (monovalentes y divalentes) mientras que el número de cationes a migrar deberían corresponder al total aportado por las sustancias que conforman la alimentación [7]. Como resultado, al igual que la ED convencional, se obtiene una corriente de diluido en el compartimento donde se introduce la solución de alimentación.

- Por otra parte, en el compartimento de producto (*Product*) se hace circular una corriente que contiene uno o más aniones de interés. Es por este motivo que la disolución puede tener diferentes composiciones en función del resultado que se quiera obtener, por lo tanto, estas pueden estar formadas únicamente por uno de los aniones o bien ser una mezcla de ellos (figura 4.5). En este compartimento, los aniones provenientes de la alimentación unidos a los aportados por la propia corriente de producto sufren el siguiente fenómeno: debido a la selectividad de la MAV, los aniones monovalentes migran a través de ella mientras que solamente una pequeña cantidad (n) de aniones divalentes son capaces de atravesarla. Por su parte, los cationes, al estar ubicados entre dos membranas aniónicas, quedan retenidos.

Esto, atendiendo nuevamente a los balances de materia queda de la siguiente manera: si n moles de C^{2-} migran por la MAV ya que esta no es ideal, la diferencia entre los aportados y los migrados, es decir, $m-n$ ($m > n$) quedan retenidos en el compartimento. En consecuencia, la cantidad de moles de B^- transportados hacia el siguiente compartimento es $m+2(m-n)$ mientras que la cantidad de cationes no se ve alterada [7].

Como resultado final, se obtiene un corriente rica del anión de carga superior a la unidad. Cabe decir que la parte más significativa de la SED recae en el estudio y optimización de esta corriente.

- Finalmente se encuentra el compartimento de salmuera (*Brine*) dónde los aniones monovalentes que provienen del producto más los que contiene la corriente, generalmente formada por aniones monovalentes, quedan retenidos debido a la presencia de una MIC. Por otra parte, recibe los cationes que migran de la alimentación a través de la membrana mencionada, más los aportados por la disolución, los cuales quedan también retenidos. En consecuencia se logra obtener una corriente rica del anión monovalente.

4.3.2 Aplicaciones

Debido a su reciente descubrimiento, la SED es una técnica que aún está en fase de desarrollo, por lo tanto, pocas son las aplicaciones que se conocen. Hasta el momento, esta tecnología ha sido utilizada en aquellas situaciones dónde el fraccionamiento de iones suscite un especial interés como por ejemplo en la desalinización de aguas residuales de elevada salinidad [7] o el pre-tratamiento de corrientes que contengan fosfatos [8] y su posterior recuperación de estos en forma de fosfato de calcio [9].

En el primero de los casos, se utiliza la configuración que se muestra en la figura 4.6.

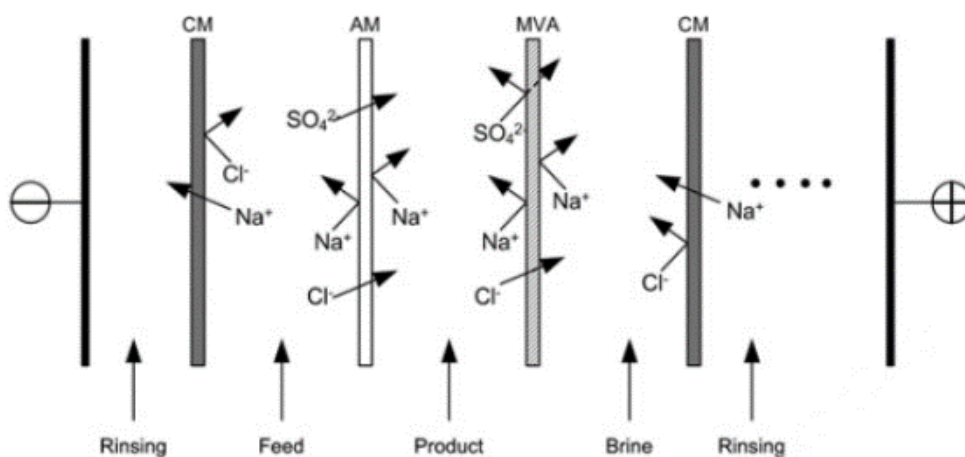


Figura 4.6 Fraccionamiento de iones monovalentes y divalentes mediante uso de SED [7]

Como se puede apreciar, la corriente de alimentación (*Feed*) está constituida por una mezcla de iones monovalentes (Na^+ y Cl^-) y divalentes (SO_4^{2-}) comunes en cualquier efluente salino residual mientras que en las corrientes de salmuera (*Brine*) y de producto (*Product*) están formadas únicamente por iones sodio y cloruro. Aplicando los conceptos referentes al funcionamiento de una celda de SED explicados en el apartado anterior, se demostró por una parte que a mayor pH en el compartimento de producto las

concentraciones de sulfato dentro del mismo así como la eficiencia eléctrica de la celda eran mayores. Además, también se comprobó que a mayor concentración inicial de cloruro en la corriente de producto mayor era la pureza de sulfato que se obtenía en dicha corriente llegando a alcanzar valores superiores al 85% [7].

Con respecto al pre-tratamiento de corrientes con fosfatos, la configuración utilizada es la que se muestra en la figura 4.7.

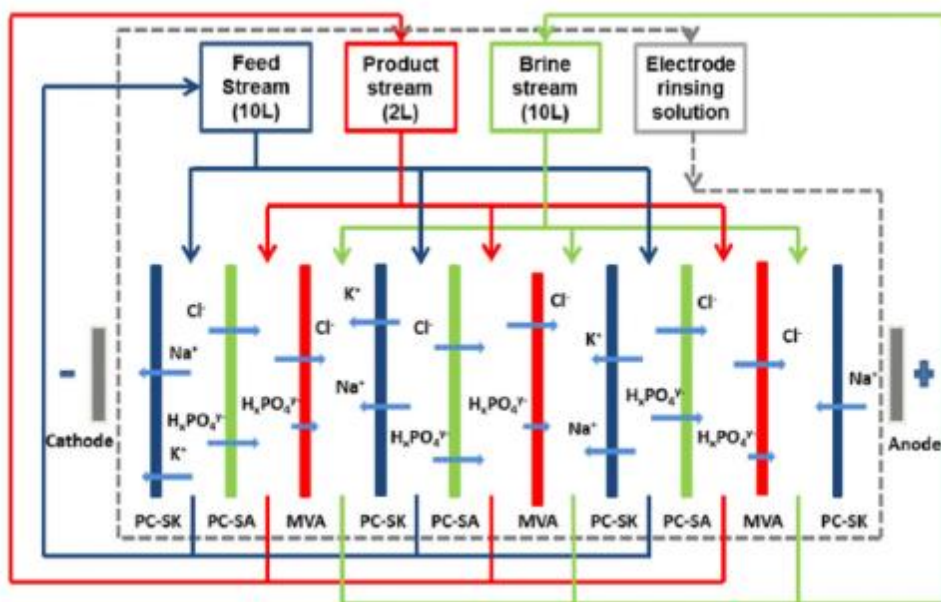


Figura 4.7 Configuración de una celda de SED para tratamiento de fosfatos [8]

Esta consiste en una celda formada por tres unidades repetitivas (PC-SK (MIC) – PC-SA (MIA) – MVA (MAV)) entre las que circulan las tres corrientes citadas anteriormente, es decir, la corrientes de *Feed*, *Product* y *Brine*. En este caso, la alimentación, que proviene de aguas residuales de origen municipal, está constituida por una mezcla de aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y H_2PO_4^-) y cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) de diferente naturaleza (en el esquema solo se muestran algunos de ellos a modo de simplificación) mientras que tanto la corriente de producto como la de salmuera únicamente contienen cloruros [8]. Además aparece una cuarta corriente (Na^+ , SO_4^{2-}) correspondiente a la alimentación de los electrodos.

El estudio demostró que usando la configuración de SED descrita en la figura 4.7 se llegan a obtener concentraciones de fosfatos entre 1.5-2 veces superiores a las que inicialmente se tenían en las alimentaciones pese a la competencia ofrecida por los demás aniones [8]. Además se obtienen consumos energéticos inferiores a los obtenidos por otros métodos, como por ejemplo la OI [9]. Esto hace que la SED se convierta en un referente a la hora de pre-tratar fosfatos. De hecho, este procedimiento se está llevando a cabo como parte del proceso de recuperación de fosfatos mediante cristalización en un reactor de apatita [9]. En este caso, la misión de la SED es incrementar la concentración inicial de fosfatos que posteriormente entrará en el reactor ya que queda demostrada que a mayor concentración más alta es la transformación de estos. Dentro del reactor, el fosfato introducido se convierte, mediante la presencia de Ca^{2+} , en fosfato de calcio, siendo este un proceso técnicamente y ambientalmente práctico.

Finalmente, otra de las aplicaciones donde la SED puede ser de utilidad es como componente dentro de un circuito de *Zero Liquid Discharge* (ZLD) [4]. En este caso se hace uso de una variante de la SED llamada Electrodialísis Metátesis (EDM) la cual incorpora una

Membrana Catiónica Monovalente (MCV) capaz de separar cationes de diferente valencia como se muestra en la figura 4.8.

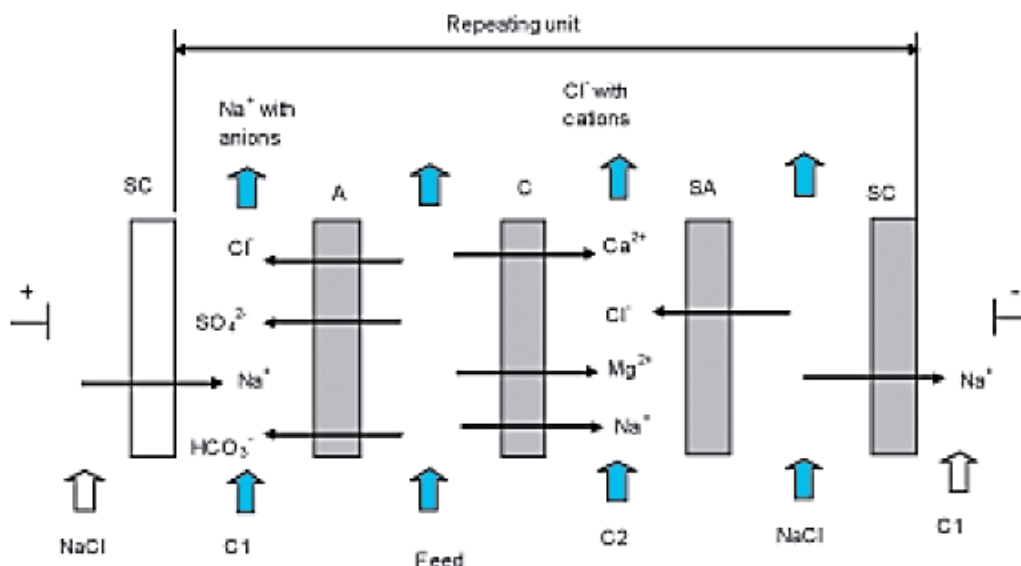


Figura 4.8 Unidad EDM utilizada para el proceso ZLD [4]

En la figura 4.8 se muestra la unidad repetitiva empleada en este tipo de ensayo. Ésta, como bien se aprecia, queda formada por la combinación de cuatro membranas de distinto carácter, una MIA (A), una MIC (C), una MAV (SA) y una MCV (SC). La función de esta combinación es la de obtener por una parte una corriente de concentrado donde se encuentren todos los aniones presentes acompañados de sodio y por otra todos los cationes acompañados de cloruro. Al separar los cationes de los aniones en dos corrientes diferentes, se evitan daños potenciales en las membranas causados por la precipitación de compuestos, como por ejemplo CaCO_3 , y se recuperan gran parte de iones para su posterior procesamiento en la unidad ZLD [4].

4.4 Electrodiálisis con membranas bipolares (EDMB)

Usando los mismos principios que la ED convencional, la EDMB incorpora una serie de membranas características denominadas Membranas Bipolares (MB). Como ya se ha comentado en el apartado 4.1, estas membranas están formadas por la combinación de tres partes diferenciadas: una MIC, una MIA y una región intermedia de transición como se muestra en la figura 4.9.

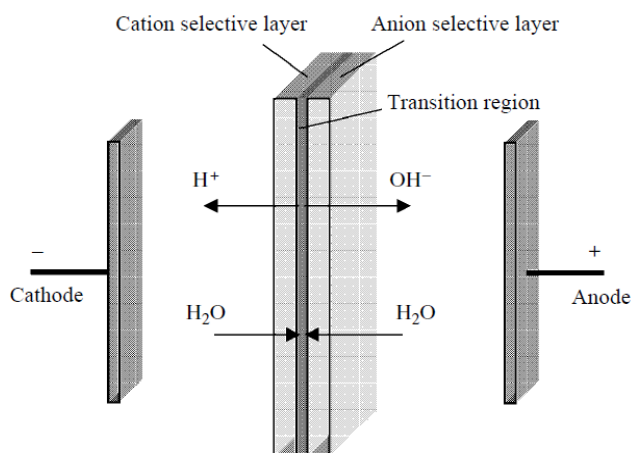
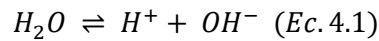


Figura 4.9 Estructura de una membrana bipolar [10]

Dicha configuración, debido a las altas aceleraciones soportadas por la región de transición y la influencia del campo eléctrico que la atraviesa, provoca la disociación del agua obteniendo de esta manera protones (H^+) e iones hidroxilo (OH^-), como muestra la ecuación 4.1.



Estos iones a la vez son capaces de atravesar las membranas adyacentes, los H^+ migran a través de la MIC mientras que los OH^- lo hacen por la MIA, nutriendo a los compartimentos contiguos donde posteriormente mediante reacción con las sustancias de interés (hidrólisis) se obtendrán los correspondientes ácidos y bases [2,10].

4.4.1 Configuración y funcionamiento de la celda

El esquema básico de una unidad de EDMB es el que se muestra en la figura 4.10:

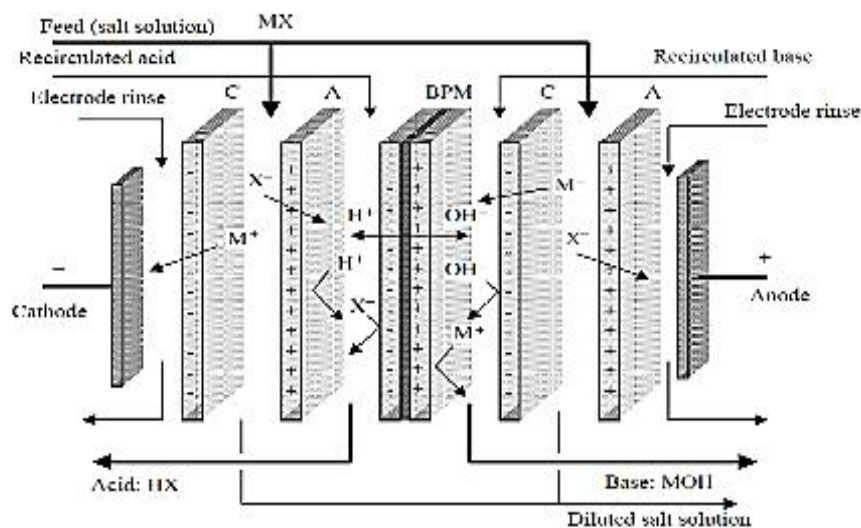


Figura 4.10 Unidad básica de EDMB [10]

Como se puede apreciar, la configuración de la celda está formada por tres tipos de membranas, MIA-MB-MIC, siendo la secuencia descrita la unidad repetitiva de dicha configuración. Además, estas delimitan el espacio de cada compartimento lo cual permite distinguir cuatro zonas:

1. Zona de lavado de los electrodos: ésta queda marcada por el espacio entre electrodo y las membranas finales no selectivas. Esta tiene la función de garantizar el correcto funcionamiento de dichos electrodos, evitando incrustaciones o subidas de temperatura.
2. Zona de alimentación: delimitada por una MIC y una MIA, es la zona donde se hace circular la corriente salina que se quiere diluir. Esta se encarga de aportar los iones de interés a los compartimentos de ácido y base.
3. Zona de producción de ácido: delimitada por una MIA y la parte catiónica de la MB. En esta zona se obtiene el ácido a partir de la sal de la alimentación.
4. Zona de producción de base: delimitada por la parte aniónica de la MB y una MIC. Similar a la zona anterior, aquí se obtiene la base a partir de la sal origen.

Respecto a su funcionamiento, en la zona de alimentación se produce el mismo fenómeno que en la ED convencional. Las sales presentes en la corriente (MX) se disocian por efecto de la fuerza del campo eléctrico proporcionando cationes (M^+) los cuales migran por la MIC hacia el compartimento de base y aniones (X^-) que migran por la MIA hacia el compartimento de ácido.

En el compartimento de base, los cationes proporcionados por la disolución salina (M^+) reaccionan con los iones OH^- producidos por la MB dando lugar a la correspondiente base (MOH) de la sal de origen tal y como se muestra en la ecuación 4.2.



Por otra parte, en el compartimento de ácido los aniones (X^-) provenientes de la sal reaccionan, siguiendo la fórmula mostrada en la ecuación 4.3, con los protones (H^+) descargados por la MB originando de esta manera el correspondiente ácido (HX).



Como resultado general del experimento se consigue una corriente salina diluida, una corriente con la base de interés y una corriente de ácido también de utilidad.

Cabe decir que, al contrario que en SED, la EDMB no presenta una única configuración. Por ejemplo, si la alimentación contiene más de un anión en disolución se podrían sustituir las MIA por unas MAV restringiendo la migración de los aniones de valencia mayor a la unidad y obteniendo de esta manera corrientes más concentradas del ácido monoprótico. Otra configuración de interés es la que se lleva a cabo cuando se necesitan obtener ácidos y bases de alta pureza por ejemplo los orgánicos [10]. En ese caso se hace uso de las distribuciones mostradas en la figura 4.11:

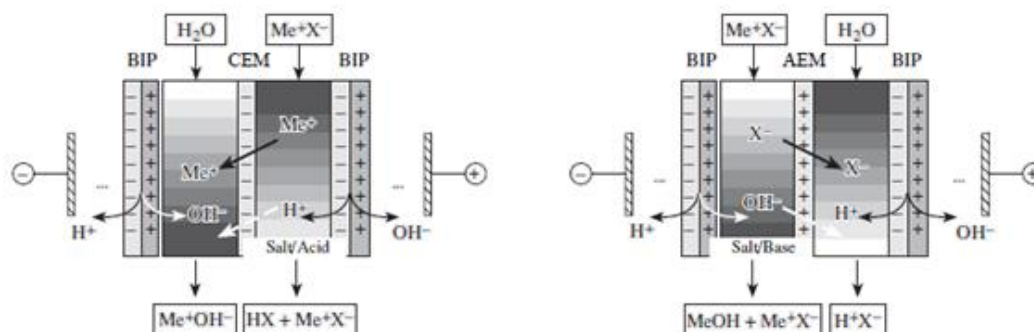


Figura 4.11 Celda para producción de bases y ácidos de alta pureza, respectivamente [10]

Estas configuraciones se caracterizan por ser celdas de dos compartimentos formadas por una MIC o una MIA, dependiendo de lo que se quiera producir, alternadas con MBs. La figura de la izquierda pertenece a la celda de producción de bases mientras que en la otra figura la distribución se ajusta a la obtención de ácidos. En el primero de los casos, solo migran los cationes que se encuentran en la sal los cuales reaccionan con los iones hidroxilo logrando un flujo básico concentrado y por otro lado una mezcla de sal y ácido. Por su parte, en el segundo caso los aniones de la corriente salina atraviesan la membrana y reaccionan con los protones consiguiendo así una disolución ácida concentrada y una corriente de mezcla de sal y base.

4.4.2 Aplicaciones

Desde su aparición, la EDMB ha sido incorporada como parte de numerables procesos industriales lo cuales se pueden agrupar en dos secciones diferenciadas: la reducción o control de residuos y la producción de ácidos orgánicos.

Dentro de la primera sección, se encuentran técnicas como la recuperación de ácido fluorhídrico (HF) y ácido nítrico (HNO₃) a partir de fluoruro de potasio (KF) y nitrato de potasio (KNO₃), respectivamente, dentro de la industria metalúrgica [10] o la purificación de gases tóxicos (p.ej. SO_x, CO_x y NO_x) como parte del proceso de absorción de los mismos [11–14]. Un ejemplo de esta técnica se muestra en la figura 4.12:

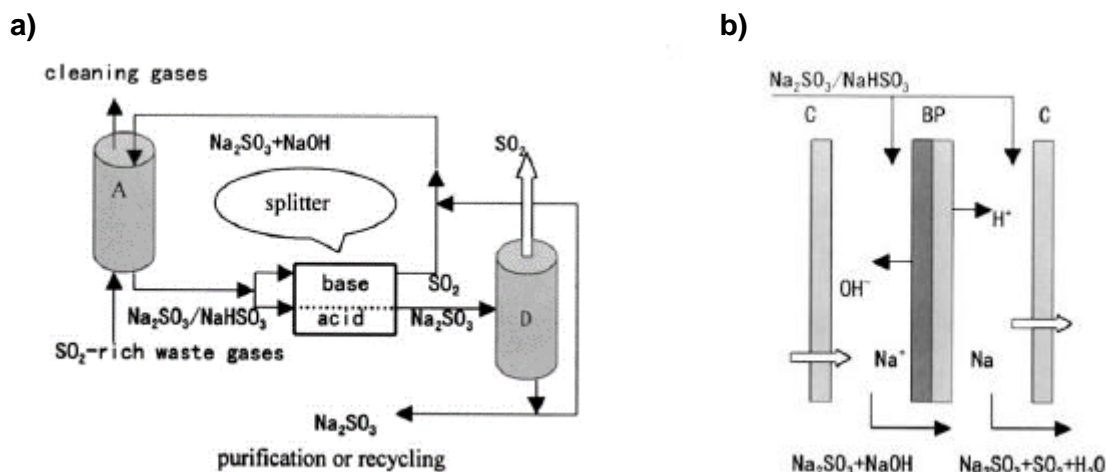


Figura 4.12. a) Proceso Soxal™ de desulfuración de gases, b) Celda EDMB para la conversión de NaHSO₃ [12]

Esta pertenece al denominado proceso Soxal™ donde el SO₂ de alto contenido residual es absorbido por una disolución alcalina de sosa caustica (NaOH) y sulfito de sodio (Na₂SO₃) generando a su vez sulfito y bisulfito de sodio (NaHSO₃). Este último se elimina mediante EDMB regenerando la disolución alcalina y produciendo SO₂ de bajo contenido residual.

Sin embargo, el ejemplo de aplicación dentro del campo de protección ambiental donde la EDMB ha ganado gran importancia es en la producción de ácidos y bases a partir de disoluciones de elevada salinidad [1,2,15,16] o bien en la regeneración de estos [12,17,18]. En el primero de los casos, disoluciones salinas provenientes de OI [15,16] o bien de efluentes industriales [1] las cuales suelen contener altos porcentajes de iones sodio (Na⁺), cloruro (Cl⁻) y sulfato (SO₄²⁻) se transforman en NaOH, HCl y H₂SO₄. Para ver mejor este fenómeno, en la figura 4.13 se presenta un ejemplo del tratamiento que se sigue con las aguas procedentes de OI.

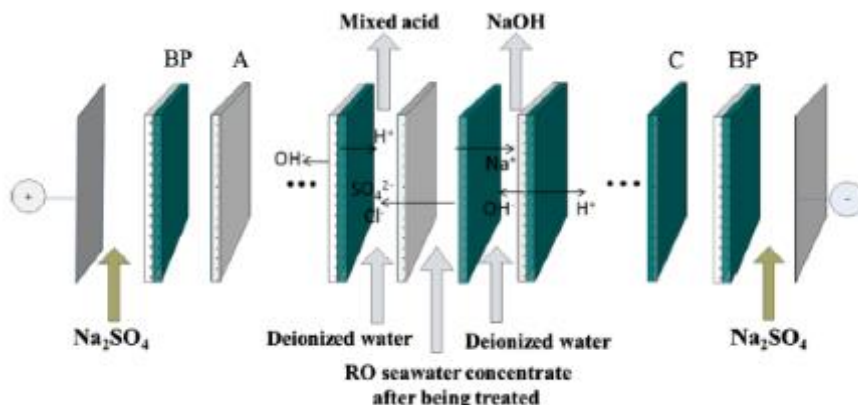


Figura 4.13 Configuración EDMB para aguas procedentes de OI [15]

En la regeneración de ácidos y bases, se hace uso del módulo de EDMB para recuperar o reutilizar, dentro de un circuito cerrado, los ácidos y bases. La recuperación de aguas de elevado contenido en níquel bajo pre-tratamiento en reactor fluidizado [18], la regeneración de hidróxido de sodio a partir de disoluciones cáusticas provenientes de refinerías o plantas de eteno [17], la formación de nitrato de amonio (NH_4NO_3) o, como se muestra en la figura 4.14, la conversión de sales térmicamente estables como el sulfato de piperazina (PzH_2SO_4) [12] son ejemplos de esta aplicación.

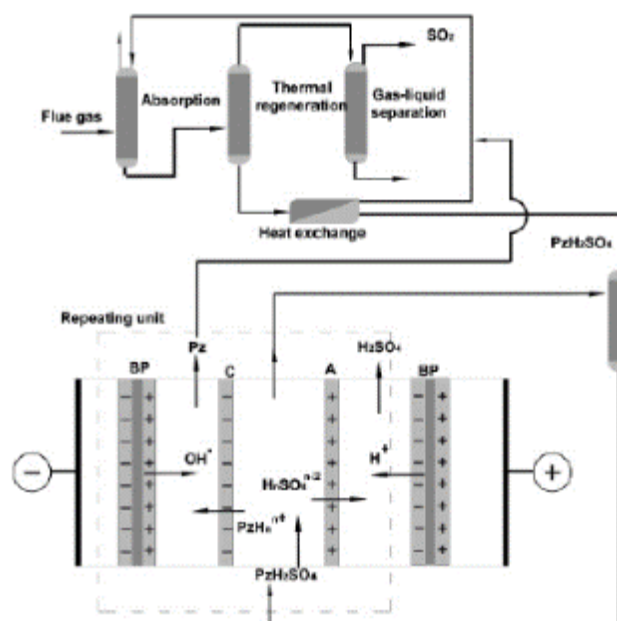


Figura 4.14. Esquema de regeneración de una sal térmicamente estable: sulfato de piperazina [12]

Aquí la unidad de EDMB se encarga de separar el hidrogeno sulfato (HSO_4^-) de la piperazina protonada (HPz^+) que mediante reacción con los hidroxilos generados por la MB se transforma en su forma no iónica (Pz) la cual se envía nuevamente al circuito. Por su parte el HSO_4^- reacciona con los protones producidos por la MB generando H_2SO_4 que es aprovechado. El sulfato de piperazina (PzH_2SO_4) sobrante se recircula nuevamente a la celda.

Por su parte, dentro del uso de EDMB para el tratamiento de sustancias orgánicas se encuentran casos como la obtención de ácido fórmico a partir de formiato de sodio [19], la elaboración de ácido acético y propiónico [12,20] o la síntesis de hidróxido de amonio

cuaternario (NR^+OH^-) a partir de su sal halogenada (NR_4X) [21]. También se ha introducido, debido a la liberación *in situ* de H^+ y OH^- sin la presencia de ninguna sal, para la acidificación o alcalinización en procesos como los que se llevan a cabo en la industria alimentaria ya sea para la separación de proteínas del resto de componentes, técnica que se lleva a cabo en la elaboración de soja, o bien para la estabilización del zumo de manzana [12,13]. Finalmente, algunos estudios han considerado útil el uso de la EDMB en medios no acuosos para la obtención de derivados del alcohol como el metóxido de sodio o esteres.

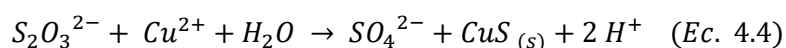
Hay que destacar que en todos los ejemplos de aplicación mostrados, la sustitución de los métodos usuales por la EDMB ha logrado obtener rendimientos y consumos energéticos más coherentes siendo esta una opción verdaderamente eficaz en cuanto a ahorro económico y energético se refiere. Pese a esto, los amplios problemas que acaranean las membranas, como su vida útil o su comportamiento, además del elevado coste de implementación del módulo hacen que esta técnica se siga concibiendo como técnica en desarrollo lo cual propicia un uso limitado de la misma [2,5,11,12,13].

4.5 Métodos de oxidación de tiosulfato

Dentro de los innumerables iones que pueden contener las aguas residuales se encuentra el tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) el cual, dentro de los objetivos del presente proyecto, es un ion no deseado si bien su presencia es más específica en determinadas industrias químicas. Pese a este imprevisto, el tiosulfato es una sustancia fácilmente oxidable, desde un punto de vista de equilibrio pero no desde un punto de vista cinético, produciendo sulfatos en su mayoría los cuales tienen un menor impacto a nivel ambiental. El hecho que sea un anión poco común, propicia la existencia de un limitado número de estudios publicados sobre la transformación a sulfato por vías oxidativas, entre los cuales destacan los siguientes:

4.5.1 Oxidación de tiosulfatos mediante reacción con sulfato de cobre.

Este método busca la transformación de tiosulfatos a sulfatos mediante la utilización de sulfato de cobre (II) como agente oxidante [23], tal como describe la ecuación 4.4:



En ella se puede ver como el tiosulfato reacciona con el cobre procedente del sulfato de cobre dando lugar a sulfatos y formando sulfuro de cobre. Además, se liberan protones lo cual provoca que la reacción esté favorecida en medio básico.

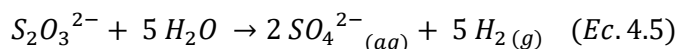
Atendiendo a este estudio se concluye que para que se realice con éxito la oxidación, se requieren las siguientes condiciones:

- Temperatura alrededor de los 40 °C y régimen de agitación constante fijado a 500 rpm.
- El pH ha de hallarse dentro de un intervalo entre 4 y 6, siendo el valor 5 la mejor opción. Esto elimina posibles subproductos no deseados como por ejemplo HSO_3^- .
- La relación de concentraciones $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ ha de ser de 0,5.

Como resultado del proceso de oxidación se obtiene una disolución de sulfato y un precipitado de sulfuro de cobre el cual acumula la mayor cantidad del azufre inicialmente como tiosulfato.

4.5.2 Oxidación electroquímica de tiosulfatos mediante ánodo de diamante dopado con boro (DDB) y ánodo dimensionalmente estable (DSA).

En esta técnica, el uso de dos ánodos especiales (DDB o DSA) junto con un cátodo de acero inoxidable provoca la oxidación electroquímica de tiosulfatos [24]. En ambas configuraciones, DDB-Grafito y DSA-Grafito, se efectúa la reacción 4.5:

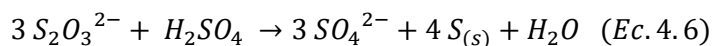


En ella se puede ver como el ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) es oxidado completamente a sulfato (SO_4^{2-}) generando hidrogeno (H_2) como producto del proceso electrolítico. Esta reacción no ocurre de manera inmediata sino que consta de varias reacciones intermedias actuando el tiosulfato como subproducto.

Para llevar a cabo dicho fenómeno, se usan electrodos de 3 cm² de superficie los cuales se ven sometidos a corrientes de 250 mA si se trata de celda no dividida o bien de 100 mA si se trata de dividida durante 360 min, tiempo que se considera finalizada la reacción. Ambas configuraciones de celda se alimentan con cargas de aproximadamente 250 ml de producto.

4.5.3 Oxidación de tiosulfatos mediante dismutación de tiosulfato sódico.

El presente método busca la dismutación, es decir, la reducción y oxidación al mismo tiempo del tiosulfato mediante la presencia de ácido sulfúrico [25]. La reacción que tiene lugar esta descrita en la ecuación 4.6:



En ella se puede apreciar como la acción del ácido sulfúrico (H_2SO_4) hace que el tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) se convierta en sulfato (SO_4^{2-}) y azufre (S). Dicha reacción consta de una serie de fases intermedias donde se desprende dióxido de azufre (SO_2) y varios subproductos como politionatos.

Este método se lleva a cabo en reactores configurados con condiciones de presión y temperatura precisas (2 kg/cm² y 107 °C) y unas cantidades de tiosulfato de sodio y ácido sulfúrico casi estequiométricas. Se añade un exceso de sulfúrico para garantizar la reacción, la cual permite una destrucción del 97% $Na_2S_2O_3$ una vez se ha alcanzado un tiempo de reacción de una hora y media. Los vapores de dióxido generados son posteriormente procesados y enviados a la atmósfera.

5. Metodología experimental

En el siguiente apartado se darán a conocer los diferentes métodos utilizados durante la ejecución de los diferentes experimentos. Para ello primero se hará una descripción tanto del módulo usado para la realización de las experiencias pertenecientes a SED y EDMB como de las diferentes configuraciones para la oxidación de tiosulfato. A continuación se indicará la planificación de los experimentos así como los pasos necesarios para la realización de los mismos. Finalmente, se introducirán las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización y análisis de las muestras.

5.1 Módulo de electrodiálisis

5.1.1 Planta a escala laboratorio

Para la realización de los experimentos referentes a la SED y EDMB, se ha hecho uso de la planta a escala laboratorio *PCCell BD 1-4* suministrada por la compañía alemana *PCCell GmbH*. Esta consta de tres partes bien diferenciadas: la celda de electrodiálisis, lugar donde ocurren los procesos de membranas, el sistema de bombeo constituido por los tanques de almacenamiento y suministro de disolución y las propias bombas, y la fuente de alimentación externa encargada de proporcionar la tensión y corriente necesaria. En la figura 5.1 se presenta un breve esquema de la planta utilizada para la realización de los experimentos de EDMB ya que se ven los circuitos de ácido y base.

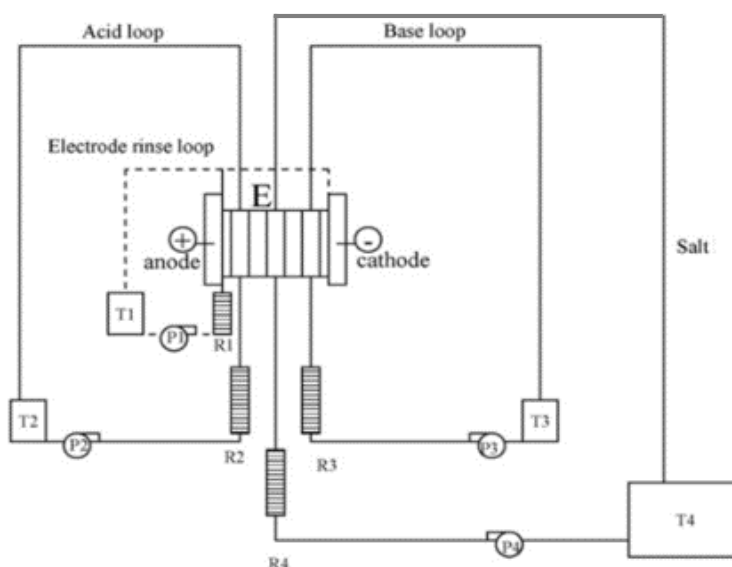


Figura 5.1 Esquema de la planta utilizada para los experimentos de EDMB [26]

En la figura 5.1 se puede observar la distribución de los componentes anteriormente citados. En el centro de la figura se halla la celda de electrodiálisis la cual está conectada a los diferentes circuitos de alimentación mediante tubos de polietileno. Estos circuitos a su vez integran los distintos sistemas de bombeo, en el dibujo se representan mediante las letras T (depósitos) y P (bombas) acompañados del número correspondiente al circuito al que pertenecen, lo cuales se encargan de hacer circular los diferentes flujos a través de las membranas situadas dentro de la celda. Además, estos incorporan una serie de sensores, indicados con la letra R y el número del circuito, que permiten el control y la adquisición de datos durante la realización de la experiencia. La fuente de alimentación quedaría conectada entre el ánodo (polo positivo) y el cátodo (polo negativo) de la celda.

La planta está capacitada para trabajar en modo batch, siendo el modo seleccionado para el presente trabajo. En este modo, las distintas disoluciones a tratar (alimentación, ácido en caso de EDMB o producto en caso de SED, base en caso de EDMB o salmuera en caso de SED, limpieza de electrodos) permanecen dentro del módulo durante el tiempo que abarca la ejecución del experimento. Para ello, como bien se muestra en la figura 5.1, las diferentes corrientes son recirculadas hacia sus correspondientes depósitos. Con esta disposición se consigue asimilar la planta como un sistema cerrado operando en batch donde la corriente salina a tratar se va desconcentrando paulatinamente con el tiempo mientras que las sales si se trata de SED o bien los ácidos y bases si es EDMB se concentran hasta alcanzar el estado estacionario. A continuación se muestra una imagen real de la planta operando en el modo explicado (figura 5.2).



Figura 5.2 Módulo de ED operando con recirculaciones

A fin de comprender el funcionamiento de los circuitos, en la figura 5.3 se presenta un esquema simplificado de uno de ellos.

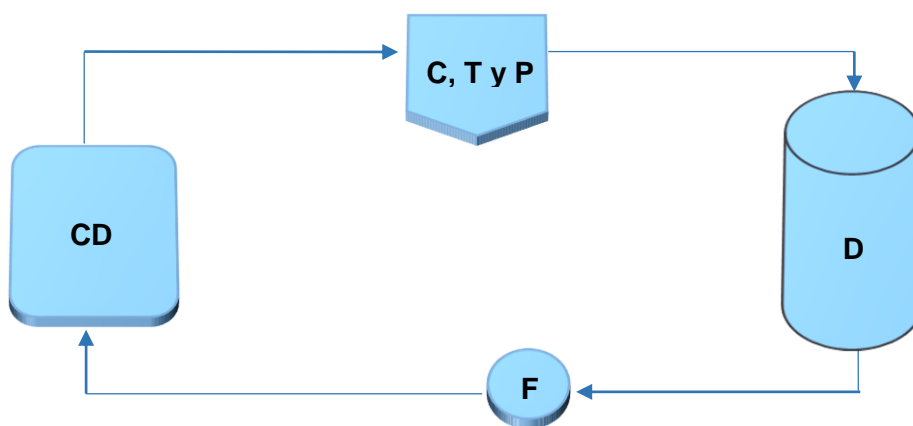


Figura 5.3 Esquema de uno de los circuitos del módulo

La disolución almacenada en el respectivo depósito (D) es impulsada mediante una bomba hacia la celda de electrodiálisis (CD). Ésta, antes de entrar en dicha celda, se hace pasar por unos filtros de 5 μm (F) a fin de evitar la entrada de impurezas de gran tamaño. Una vez la disolución abandona la celda, ésta entra en contacto con los sensores de conductividad (C) y temperatura (T) enviando los valores medidos al software de control. En el caso de la alimentación se incluye el pH (P) como tercer parámetro. Finalmente, la disolución se recircula de nuevo al depósito cerrando así el circuito. Cabe destacar que además el circuito incorpora un manómetro y un caudalímetro a la salida del depósito a modo de controlar el flujo.

Una vez acabado el proceso, las disoluciones quedan retenidas en los depósitos laterales los cuales tienen un volumen de 2L. Para la obtención de muestras así como para el vaciado de los depósitos, estos llevan acopladas en la parte inferior válvulas extractoras. En la figura 5.4 se enseña una imagen de uno de los depósitos.



Figura 5.4 Depósito de almacenamiento de disolución

Para abastecer a la celda de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo necesaria, se hace uso de la fuente de alimentación Manson HCS-3202 que se muestra en la figura 5.5.



Figura 5.5 Fuente de alimentación Manson HCS-3202

Esta, por recomendación del proveedor, nunca debe superar los 5 A de intensidad. Además incluye dos modos de operación, estos son, a voltaje constante (C.V) o a corriente constante (C.C). En los casos que se estudiarán se optará por el primero de los modos (C.V) estableciendo como parámetros de voltaje e intensidad los máximos permisibles.

5.1.2 La celda de electrodiálisis

Para poder ejecutar los diferentes procesos de separación, se ha utilizado la celda *PCCell ED 64-4*. Esta celda tiene la capacidad de trabajar en dos o tres compartimentos según los objetivos que se quieran alcanzar. En el caso que se quiere estudiar se utilizará la

configuración tri-compartmental ya que es la que mejor se ajusta a los objetivos definidos. En la figura 5.6 se muestra una fotografía de dicha celda.



Figura 5.6 Celda de electrodiálisis PCCell ED 64-4

La celda de ED empleada está constituida por una cámara anódica y una catódica entre las cuales se distribuyen en forma de pila o *stack* las diferentes membranas de intercambio iónico. Estas cámaras incluyen los dos electrodos, ánodo y cátodo respectivamente, los cuales se encargan de aplicar la diferencia de potencial en ambos lados de la celda. En la figura 5.7 se presenta un detalle de una de las cámaras.

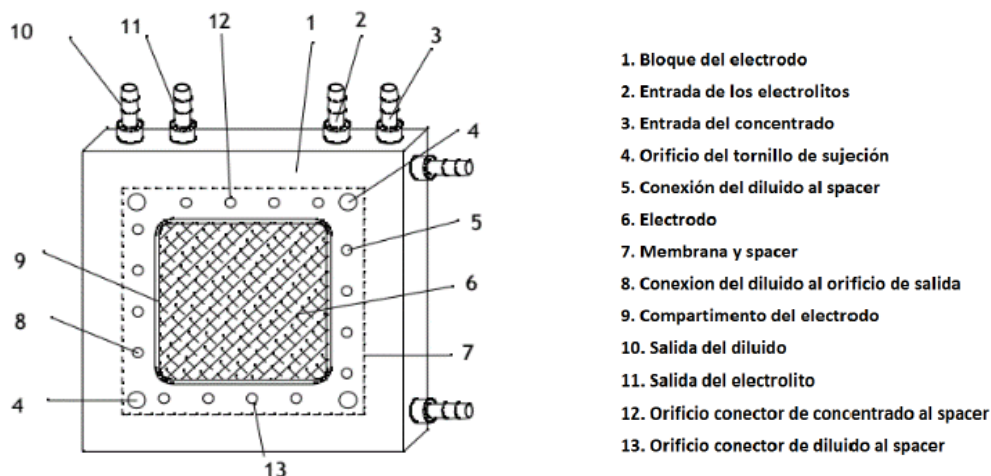


Figura 5.7 Detalle de la cámara anódica [26]

Como se puede contemplar, la cámara presenta una serie de entradas y salidas externas por donde circularán las diferentes corrientes una vez hayan atravesado de manera ordenada el *stack* de membranas a través de los orificios que las rodean.

En su interior, la celda queda dividida en los diferentes compartimentos por donde transitarán las respectivas disoluciones. En el caso de estar realizando EDMB estas disoluciones corresponderán al ácido y la base a obtener además de la sal que se quiere diluir. En cambio si la se realiza SED, estas pertenecerán al producto, la salmuera y la alimentación. Además se incluye en ambos casos una cuarta solución perteneciente a la de limpieza de los electrodos. En la figura 5.8 se presenta un esquema de configuración para EDMB.

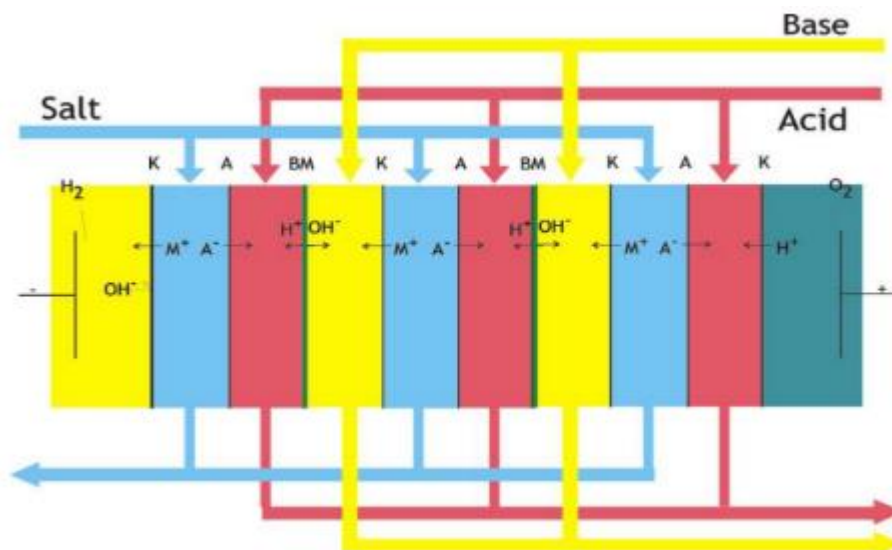


Figura 5.8 Distribución tri-compartimental de la celda [26]

En ella se aprecia la distribución en tres compartimentos, los cuales están separados por la unidad repetitiva: membrana catiónica (K)-membrana aniónica (A)-membrana Bipolar (BM).

Respecto a las membranas utilizadas para llevar a cabo los experimentos, estas también corresponden a la marca *PCCell* al igual que el resto de componentes. Estas tienen las dimensiones apropiadas para poder instalarse en la celda como demuestra la figura 5.9.

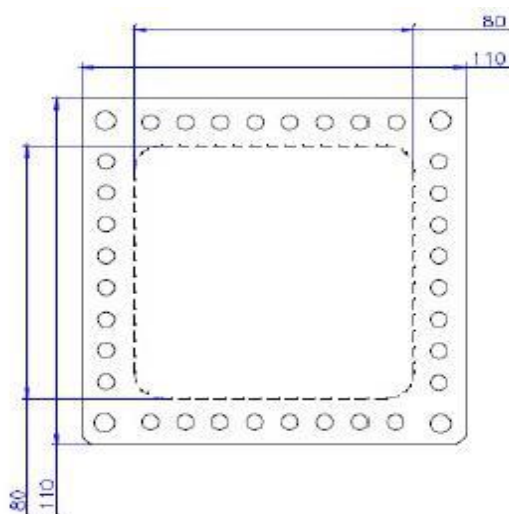


Figura 5.9 Dimensiones de la membrana [26]

Como se puede apreciar, estas tienen un área efectiva, es decir, el área de contacto entre membrana y disolución de 64 cm² mientras que su superficie total es de 121 cm².

Las membranas están colocadas dentro de la celda formando una pila y siguiendo el orden lógico en relación a la variante de ED que se vaya a ejecutar. En la figura 5.10 se presenta la disposición de las membranas en el caso de EDMB antes de compactarlas y encerrarlas en la celda.

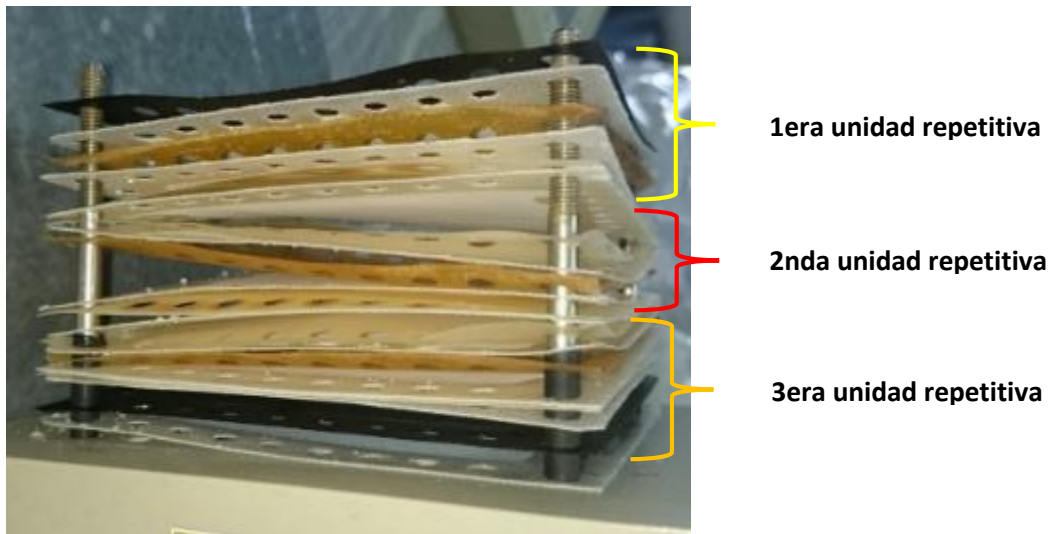


Figura 5.10 Disposición de las membranas en el interior de la celda

Además de las membranas, también se incorporan una serie de elementos auxiliares llamados espaciadores. Estos constituyen los canales de flujos entre las membranas y se encargan de evitar el contacto directo entre ellas a fin de impedir que posibles fugas de líquido lleguen a contaminar el resto de disoluciones.

Finalmente, y a modo de resumen, en la figura 5.11 se presentan las apariencias físicas de los diferentes tipos de membranas y espaciadores (*spacers*) que se han usado. Además, en la tabla 5.1 se incluye un breve resumen de las especificaciones técnicas de las mismas.

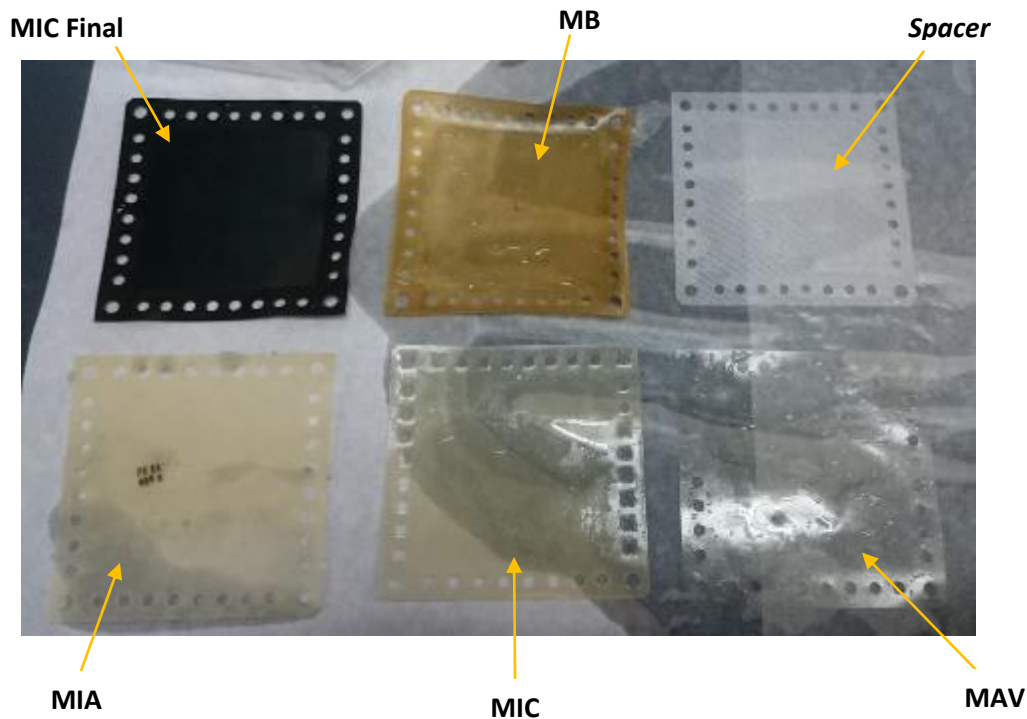


Figura 5.11 Membranas de intercambio iónico utilizadas

Especificaciones técnicas					
Membrana	Tipo	Grupo funcional	T _{máx} (°C)	Grosor (μm)	Refuerzo
PC SA (MIA)	Muy alcalina	Amonio cuaternario	60	180-220	Polyester
PC SK (MIC)	Muy ácida	Ácido sulfónico	50	160-200	Polyester
PC MVA (MAV)	Muy alcalina	Amonio cuaternario	40	110	PVC
PC SC (MIC final)	Muy ácida	Ácido sulfónico	40	400	PVC
PC bip (MB)	Ácida/alcalina	Amonio/Sulfónico	40	200-350	PVC

Tabla 5.1 Especificaciones técnicas de las membranas

5.1.3 El software de control

Para controlar el seguimiento de los procesos que suceden en la planta, se utiliza el software de control *PCCell Frontend*. Este registra en intervalos cortos de tiempo los valores medidos por los sensores instalados en la planta. De esta manera, permite al usuario observar los cambios que se producen en las conductividades, temperaturas y pH de las muestras. También enseña los cambios de voltaje e intensidad que se producen en la fuente de alimentación. El programa se compone de diferentes pestañas para el correcto control del equipo.

En la primera de ellas (figura 5.12) se crea el archivo con el nombre deseado y se pone en funcionamiento el módulo pulsando el botón *Start Test Run*.

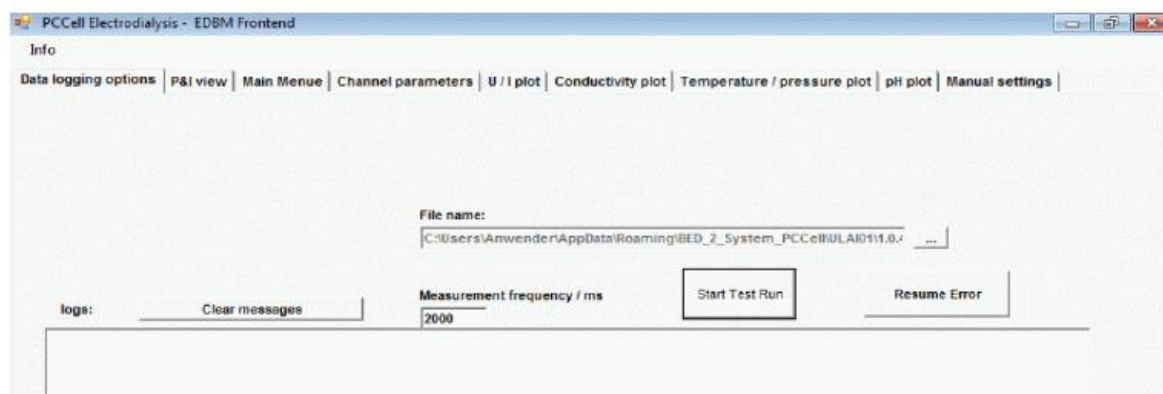


Figura 5.12 Ventana de iniciación del módulo [27]

En la segunda de las ventanas (figura 5.13) se esquematiza la planta. Aquí se hallan tanto el botón que permite el apagado o encendido de las bombas (*Pumps OFF/ON*) así como el que activa la fuente de alimentación una vez se han escrito los parámetros necesarios (*Apply Settings*).

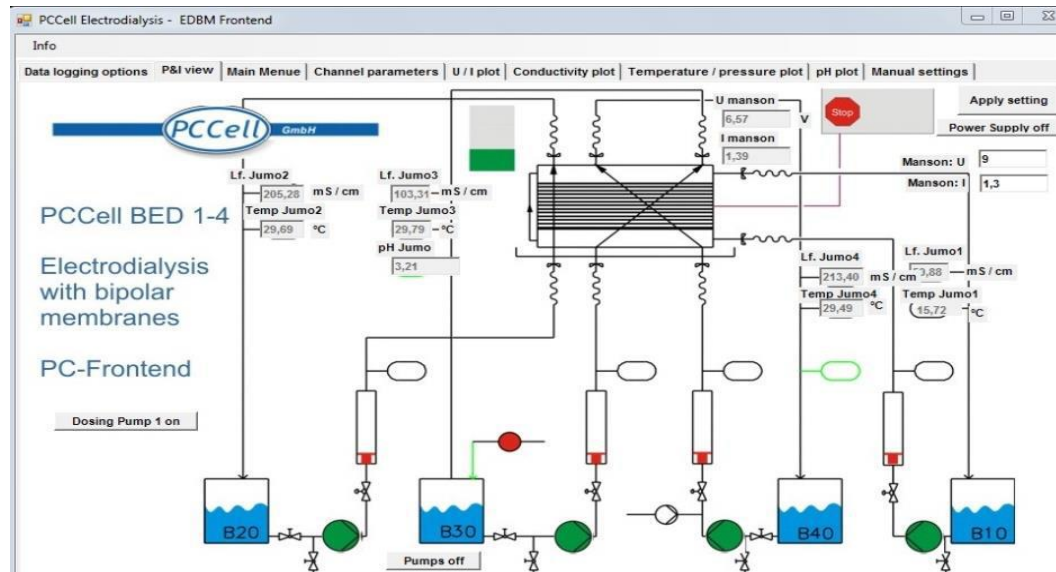


Figura 5.13 Ventana de control del proceso [27]

A continuación se encuentra el menú (figura 5.14) donde se muestran los valores medidos por cada uno de los sensores mencionados anteriormente.

Temp Jumo1	Temp Jumo2	Temp Jumo3	Temp Jumo4	U manson	I manson	Lf. Jumo1	Lf. Jumo2	Lf. Jumo3	Lf. Jumo4	pH Jumo

Figura 5.14 Menú de adquisición de datos [27]

Finalmente, en las pestañas posteriores, se recogen una serie de gráficos que permiten observar la evolución temporal de los parámetros recopilados en el menú. En la figura 5.15 se muestra un ejemplo de la evolución del voltaje e intensidad así como de la conductividad.

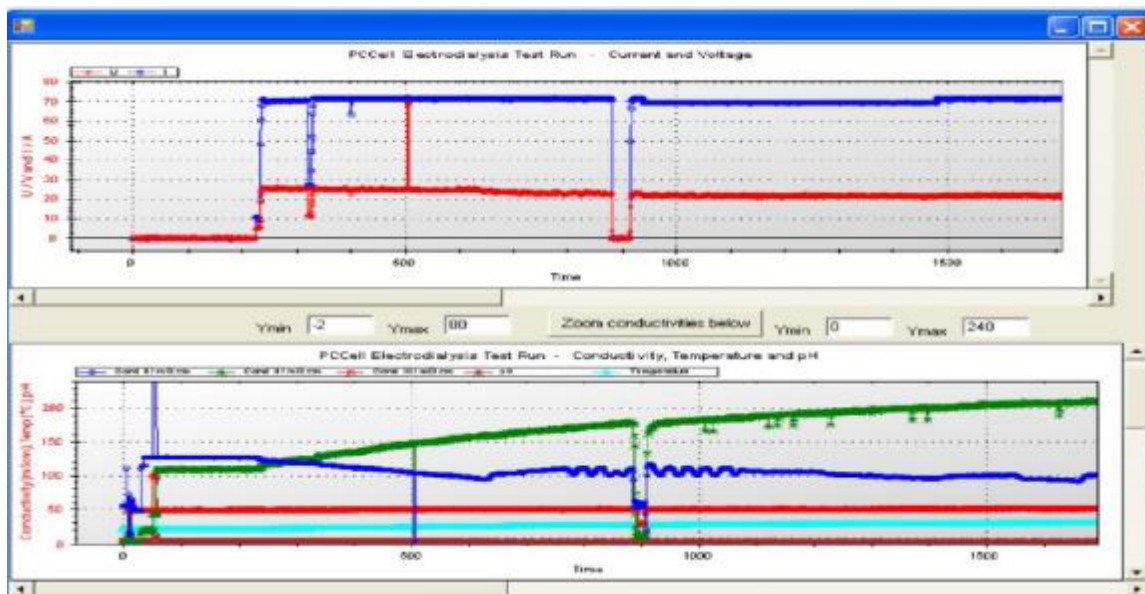


Figura 5.15 Ventana del seguimiento temporal de los parámetros [27]

5.2 Sistemas de oxidación de tiosulfato

5.2.1 Oxidación electroquímica

Para efectuar los experimentos de oxidación electroquímica, se han estudiado dos configuraciones de celda distintas: dividida y no dividida.

En la primera de ellas, el cátodo o ánodo en forma de filamento es introducido dentro de un tubo de vidrio con una placa fritada en la parte inferior a fin de separarlo de otro ánodo o cátodo, el cual está constituido por un electrodo DDB (Diamante Dopado con Boro) o DSA (Dimensionalmente Estable). En cambio, en la segunda configuración, tanto el cátodo como el ánodo en forma de placas son introducidos dentro de la misma celda sin ningún tipo de separación física entre ellos. En ambos casos el cátodo se confeccionó con acero inoxidable mientras que el ánodo es un electrodo DDB o bien un electrodo DSA. En la figura 5.16 se muestra un esquema de la configuración de celda dividida explicada.

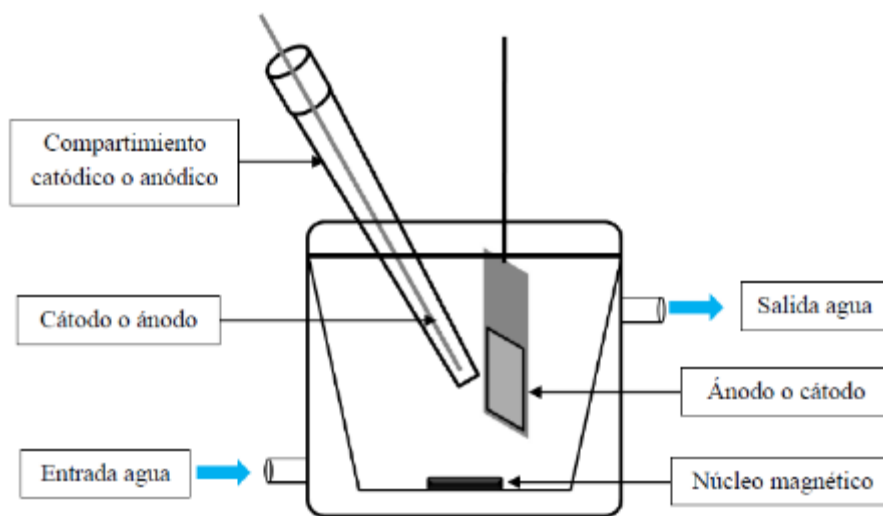


Figura 5.16 Esquema de la celda electroquímica dividida

Además, en ambas configuraciones se ha trabajado tanto a intensidad de corriente como a régimen de agitación constante. Los tamaños de las placas han sido de 3 cm² dejando un espacio de 1 cm entre ánodo y cátodo a fin de minimizar caídas óhmicas y poder aplicar el mínimo voltaje requerido.

5.2.2 Oxidación con sulfato de cobre

Para la ejecución del ensayo de oxidación se ha utilizado pretendido simular un pequeño reactor batch trabajando a temperatura constante y con agitación externa como describe la figura 5.17.



Figura 5.17 Montaje realizado para la oxidación con CuSO₄

Como se puede apreciar, la parte correspondiente al cuerpo del reactor se ha sustituido, debido a su semejanza, por un vaso de precipitados de 2L de capacidad. La parte encargada de provocar que el proceso sea isotérmico la constituye un calefactor para baño isotérmico y la agitación la realiza un agitador de palas situado en el centro del vaso. Además se incorpora un pH-metro acoplado a una bomba la cual realiza pequeñas dosificaciones de hidróxido de sodio a fin de fijar el pH entre los rangos de interés.

5.3 Planificación de los experimentos

Antes de proceder con la ejecución de los experimentos, se ha realizado una planificación de los mismos. Debido a la diversidad de experiencias que se llevan a cabo, esta planificación se ha centrado en tres grandes grupos: los experimentos de SED, los experimentos de EDMB y los relativos a la oxidación de tiosulfatos. Además, también se han programado los diferentes análisis para caracterizar las diferentes muestras reales.

En el primero de los grupos (SED), debido a que se trata de un método novedoso, inicialmente se ha tenido que garantizar qué especies hay que introducir en cada uno de los compartimentos a fin de obtener un proceso de desalado óptimo en relación a los objetivos del proyecto. Para ello, se han simulado una serie de casos con soluciones sintéticas donde las concentraciones de la corriente de alimentación se asemejaban a las marcadas por la disolución de agua real, esto es, 152,1 mM de Cl⁻ y 230,0 mM de SO₄²⁻. Por su parte, la corriente de salmuera, la cual solo contiene cloruros, se ha mantenido constante y la corriente de producto, corriente a optimizar, variaba en cuanto a tipo de especie se refiere.

Una vez se ha garantizado la configuración que mejor se ajusta, se han realizado otra serie de experimentos los cuales tenían como objetivo marcar las concentraciones requeridas para lograr unos rangos de separación significativos. En este caso, se han ido modificando las concentraciones de las corrientes de salmuera y producto mientras que en la corriente de alimentación se han mantenido los valores antes mencionados. También, debido a la posible presencia de tiosulfatos en la alimentación, se ha simulado un experimento añadiendo la concentración estimada en la muestra real.

Finalmente, confirmada la mejor disposición, se han realizado los respectivos ensayos con la disolución salina de alimentación real. En la tabla 5.2 se detallan los diferentes experimentos que se han realizado con SED así como las condiciones.

		Experimento	Alimentación	Salmuera	Producto
SINTÉTICOS	Elección del producto	S.1	151,1 mM Cl^-	76,0 mM Cl^-	76,0 mM Cl^-
			230,0 mM SO_4^{2-}		
		S.2	151,1 mM Cl^-	76,0 mM Cl^-	115,0 mM SO_4^{2-}
			230,0 mM SO_4^{2-}		
		S.3	151,1 mM Cl^-	76,0 mM Cl^-	38,0 mM Cl^-
			230,0 mM SO_4^{2-}		57,5 mM SO_4^{2-}
	Elección de composición	S.4	151,1 mM Cl^-	151,1 mM Cl^-	151,1 mM Cl^-
			230,0 mM SO_4^{2-}		
		S.5	151,1 mM Cl^-	302,2 mM Cl^-	302,2 mM Cl^-
			230,0 mM SO_4^{2-}		
	Tiosulfato	S.6	151,1 mM Cl^-	302,2 mM Cl^-	302,2 mM Cl^-
			100,0 mM SO_4^{2-}		
			65,1 mM $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		
REALES		S.7	497,4 mM Cl^-	497,4 mM Cl^-	497,4 mM Cl^-
			840,0 mM SO_4^{2-}		
		S.8	497,4 mM Cl^-	994,8 mM Cl^-	994,8 mM Cl^-
			840,0 mM SO_4^{2-}		

Tabla 5.2 Planificación de los experimentos de SED

Respecto al segundo grupo (EDMB), los ensayos han consistido en la transformación de las soluciones de salmuera y producto obtenidas a partir de la disolución real tratada con SED a sus respectivos ácidos y bases. Para lograr esto, las corrientes citadas actúan como alimentación mientras que en los compartimentos de ácido y base se introducen las respectivas sustancias que se quieren conseguir. En el caso de la salmuera, debido a que contiene mayoritariamente Cl^- , el ácido utilizado ha sido HCl mientras que en el caso del producto, mayor concentración de SO_4^{2-} , se ha usada H_2SO_4 . En ambos casos se ha empleado NaOH como base.

En la tabla 5.3 se muestra la planificación de los ensayos.

Experimento	Alimentación	Ácido	Base
B.1	1477,3 mM Cl ⁻	100,0 mM HCl	100,0 mM NaOH
B.2	484,8 mM SO ₄ ²⁻	100,0 mM H ₂ SO ₄	100,0 mM NaOH

Tabla 5.3 Planificación de los experimentos de EDMB

Para la realización de los experimentos de ambos grupos (SED y EDMB), se han mantenido constantes los siguientes parámetros:

- **Tensión de trabajo:** 9 V
- **Concentración disolución de limpieza de electrodos:** 0,42 M Na₂SO₄

Para las pruebas relacionadas con la oxidación de tiosulfatos, se han usado por un lado una serie de disoluciones sintéticas, con y sin presencia de cloruros, las cuales se asemejaban a las composiciones de las disoluciones reales y por otro la disolución de producto obtenida en el experimento S.6 (SED). Para el caso de la oxidación con sulfato de cobre, se ha calculado la concentración necesaria del mismo mediante la proporción explicitada en el apartado 4.5.1. La tabla 5.4 recoge las condiciones de estas experiencias.

Oxidación electroquímica		
Experimento	Composición de la muestra	
1	100,0 mM SO ₄ ²⁻	
	65,1 mM S ₂ O ₃ ²⁻	
2	152,1 mM Cl ⁻	
	100,0 mM SO ₄ ²⁻	
	65,1 mM S ₂ O ₃ ²⁻	
3	22,9 mM Cl ⁻	
	90,6 mM SO ₄ ²⁻	
	24,8 mM S ₂ O ₃ ²⁻	
Oxidación con sulfato de cobre		
Experimento	Composición de la muestra	Concentración de CuSO ₄
1	100,0 mM SO ₄ ²⁻	57,5 mM
	65,1 mM S ₂ O ₃ ²⁻	
2	152,1 mM Cl ⁻	57,5 mM
	100,0 mM SO ₄ ²⁻	
	65,1 mM S ₂ O ₃ ²⁻	

Tabla 5.4 Resumen de los experimentos de oxidación

Finalmente se ha realizado la caracterización de las disoluciones reales. Estas han sido tomadas en puntos diferentes del proceso de producción de colorantes en base a azufre que se lleva a cabo en la compañía proveedora así como del proceso de tratamiento de aguas que incorpora dicha compañía lo cual forma un total de tres muestras diferentes: una a la salida del reactor Fenton, otra al terminar el proceso de producción y por última una corriente salina residual. Por motivos de confidencialidad el nombre de la misma y de los colorantes producidos se ha omitido

A continuación se presentan los diagramas simplificados de los distintos procesos de gestión de efluentes dentro de la industria tanto del proceso de producción de colorantes (figura 5.18) como el de tratamiento de aguas (figura 5.19), explicitando los puntos donde se ha extraído muestra.

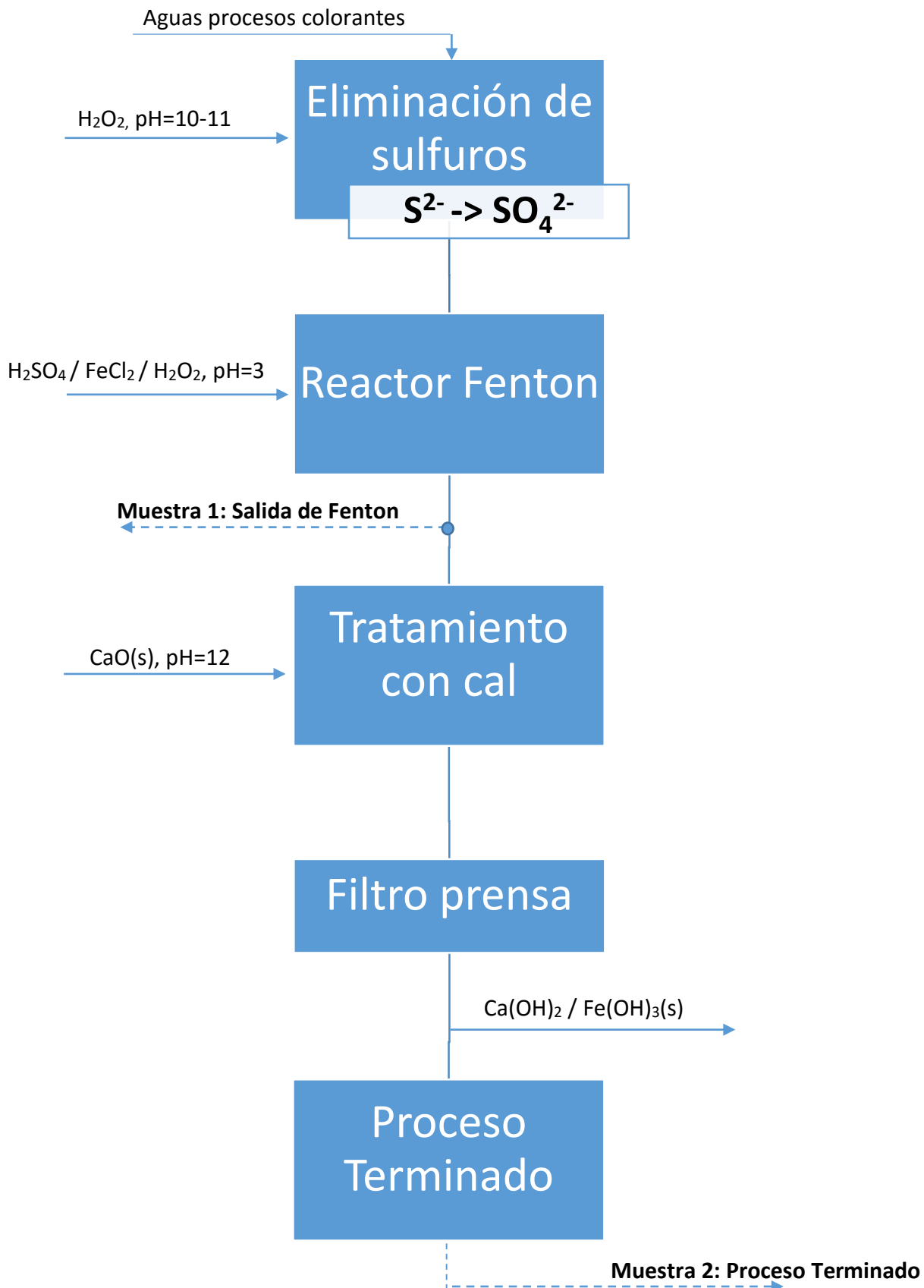


Figura 5.18 Diagrama del proceso de producción de colorantes

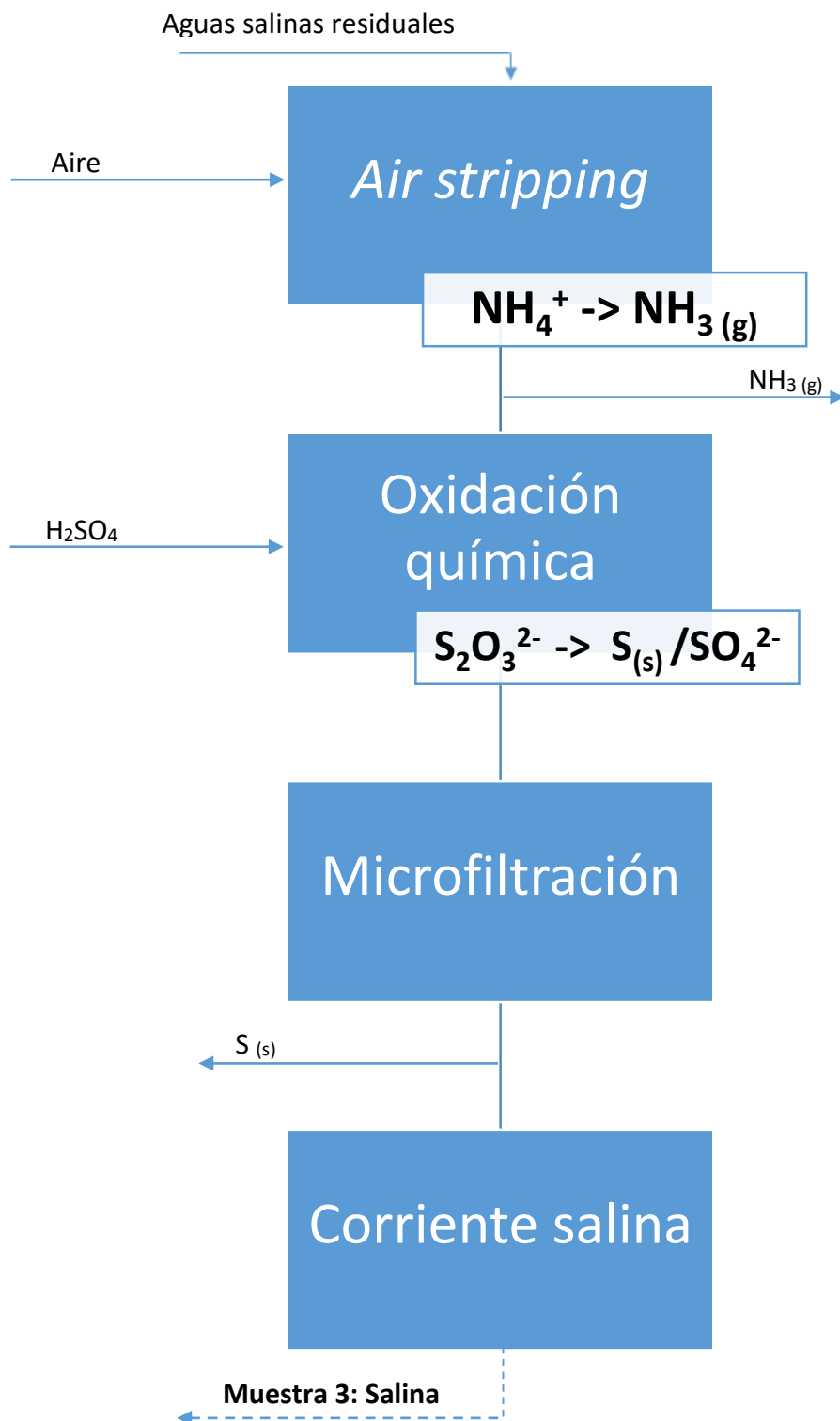


Figura 5.19 Diagrama del proceso de tratamiento de aguas

Para la identificación y cálculo de las concentraciones de cada uno de los elementos que componen cada disolución se ha seguido la tabla 5.5:

Caracterización de muestras reales	
Elemento a determinar	Técnica
Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+	Cromatografía iónica (CI)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Espectrofotometría UV-Visible
CO_3^{2-} , Fe^{2+}	Volumetría
COT	Análisis de carbono orgánico total (COT)
DQO	Oxidación con dicromato de potasio

Tabla 5.5 Planificación para la caracterización de muestras reales

5.4 Procedimiento experimental

5.4.1 Experimentos de electrodiálisis

5.4.1.1 Preparación de las muestras

Para la ejecución de los diferentes experimentos, primero se preparan las respectivas disoluciones que se introducirán en los diferentes depósitos. En los experimentos realizados mediante SED, estas soluciones pertenecen a la sal que se quiere desconcentrar así como la salmuera y producto que se quieren obtener.

En el caso de trabajar con disoluciones sintéticas, las concentraciones de cloruro, sulfato o tiosulfato que aparecen en la tabla 5.2 se preparan a partir de sales sódicas NaCl , Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Para ello se pesa en una balanza la masa necesaria de cada sal en relación a la concentración que se desea y se disuelve en un volumen de 1L o 2L dependiendo del experimento.

Si se trabaja con la solución salina real, esta requiere una serie de pre-tratamientos que consisten en la eliminación de posible materia orgánica así como de cationes divalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}). En el primero de los casos se hace pasar la disolución por un filtro de carbón activo granular, previamente lavado para eliminar los finos del carbón activo, lo cual permite eliminar la coloración amarillenta fruto de la materia orgánica presente convirtiendo en transparente dicha disolución, como se muestra en la figura 5.20.

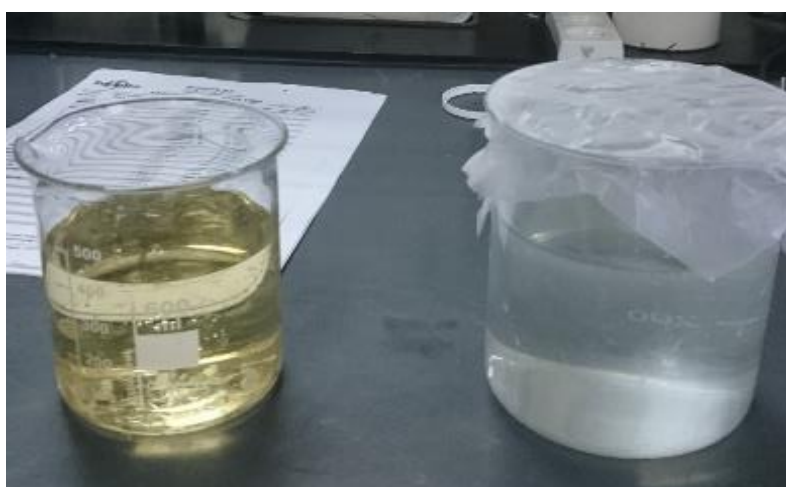


Figura 5.20 Efecto del carbón activo

El segundo pre-tratamiento consiste en mezclar la disolución con una cierta cantidad de zeolita sódica la cual, pasado un período de tiempo, retiene en su interior los iones que se quieren eliminar mediante su intercambio con el sodio que incorpora la propia zeolita. Por su parte, las soluciones de salmuera y producto se preparan del mismo modo que en el caso anterior.

Respecto a los experimentos de EDMB, la alimentación la constituye la salmuera o bien el producto que se ha obtenido en el respectivo ensayo de SED, lo cual no requiere ninguna preparación previa. Las disoluciones iniciales de ácido y base a concentrar se preparan a partir de soluciones comerciales de las mismas. Si la alimentación es salmuera, el ácido debe ser HCl el cual se prepara diluyendo un cierto volumen a partir de un patrón 1 M el cual se ha obtenido a través de una solución comercial de HCl 37% w/w. En cambio si se trata del producto, el ácido debe ser H_2SO_4 , el cual se prepara nuevamente diluyendo un cierto volumen a partir de un patrón 1 M obtenido mediante una solución comercial de H_2SO_4 95-98% w/w. En ambos casos la base se ha preparado de mediante un patrón 1 M el cual se ha elaborado a partir de una solución comercial de NaOH 50% w/v. Los volúmenes de muestra utilizados han sido de 1L.

La disolución de limpieza de los electrodos, común a todos los experimentos, se ha preparado pesando la cantidad respectiva de Na_2SO_4 y disolviéndola con agua desionizada en matraces de 1 o 2L dependiendo del experimento.

5.4.1.2 Puesta a punto de la planta

Realizadas las disoluciones, el siguiente paso es preparar la planta para llevar a cabo el experimento. Primero se enciende la máquina cambiando la posición del interruptor que se encuentra en el exterior de la caja de PLCs de OFF a ON, se enciende la fuente de alimentación y se conecta, mediante un puerto USB, el ordenador al módulo. Acto seguido se abre el programa *PCCell Frontend* y siguiendo los pasos del apartado 5.1.3 se crea el archivo con el nombre que se desea y se pone en marcha tanto la planta como las bombas (se encenderá una luz verde en panel de manejo de las bombas).

Si el módulo lleva un largo tiempo sin usarse es necesario hacer una limpieza previa ya que las membranas para su conservación se humedecen en una solución de NaCl 15%. Para ello, se conecta la celda a los diferentes circuitos mediante tubos de polietileno siguiendo las indicaciones visuales que incorpora el módulo. Una vez conectada, se introduce una cantidad aproximada de agua desionizada en cada uno de los depósitos y se accionan los interruptores de cada bomba uno a uno. Es importante que no aparezcan burbujas en las entradas de la celda ya que impedirían un flujo homogéneo a través de las membranas.

La limpieza se considera finalizada cuando los valores de conductividad que aparecen en el menú del programa son inferiores a 3 mS/cm. A continuación, se paran las bombas y se realiza el vaciado de los depósitos abriendo las válvulas. El agua recogida se desecha.

Finalmente se introducen las disoluciones que se van a tratar en los depósitos y se comprueba el buen funcionamiento de la planta.

5.4.1.3 Realización de los experimentos

Una vez la planta de ED está preparada para el experimento, se accionan nuevamente las bombas para hacer circular los diferentes fluidos a través de los circuitos. Esto se realiza hasta que los valores de conductividad medidos por cada sensor se mantienen estables lo cual se puede apreciar claramente mediante el gráfico conductividad vs tiempo incluido en

una de las ventanas del programa. Estabilizado el sistema, se procede a la extracción de las primeras muestras que corresponderán al tiempo 0. Para ello se recoge en unos frascos de HDPE de 50 mL de capacidad un pequeño volumen, 15-20 mL, de cada una de las disoluciones. Adquiridas las muestras, se procede a conectar la fuente de alimentación a la celda de electrodiálisis uniendo las salidas de la fuente a las conexiones que presentan tanto ánodo como cátodo y se aplican los valores de voltaje e intensidad necesarios a través del software de control.

Una vez aplicada la corriente, se observa que la conductividad de la sal va disminuyendo con el paso del tiempo ya que se está desconcentrando. Por otro parte, si se trata de SED la conductividad de la salmuera sufre un crecimiento paulatino ya que esta se concentra mientras que en el caso del producto esta se mantiene constante ya que la pérdida que se produce de cloruros debido a su migración por la MAV hacia el compartimento de salmuera es compensada por la adquisición, en el compartimento de producto, de los sulfatos que migran a través de la MIA adyacente. En cambio si se trata de EDMB, las conductividades de ácido y base van ascendiendo ya que las soluciones experimentan un crecimiento de su concentración. Conocido este comportamiento, se va adquiriendo muestra cada vez que la sal haya descendido hasta un valor significativo, hasta llegar a un punto donde el valor de conductividad sea próximo a 0 mS/cm. Llegados a este valor se considera finalizado el experimento y en consecuencia se detienen la bombas y se desconectan los terminales de la fuente de alimentación una vez se ha parado de aplicar corriente.

Finalizado el experimento, si se ha ejecutado SED, las disoluciones obtenidas en el depósito de salmuera y producto se recogen y almacenan para su posterior tratamiento con EDMB. En el caso de haber realizado EDMB se hace el mismo procedimiento pero con las disoluciones de ácido y base. Las soluciones de limpieza de electrodos y sal se recogen y se introducen dentro de sus respectivos contenedores de residuos.

El número de muestras recopiladas en los experimentos de SED será de 6-7 en el caso de trabajar con sintéticos mientras que en el caso de las soluciones reales será de 5. Por otra parte, en los experimentos de EDMB se recopilarán entre 6 y 7 muestras.

5.4.1.4 Limpieza y mantenimiento del módulo

Realizado el experimento, el siguiente paso es la limpieza del módulo. Para ello se siguen los pasos citados en el apartado 5.4.1.2: primeramente se llenan los depósitos con una cierta cantidad de agua desionizada y se accionan nuevamente las bombas. Utilizando el software de control se hace un seguimiento de las conductividades de cada uno de los compartimentos, estas tienen que ir descendiendo. Cuando el descenso queda frenado se procede a renovar las aguas y se vuelven a conectar los circuitos. La limpieza finaliza cuando los valores de conductividad son inferiores a 3 mS/cm. Una vez limpia la planta, se desconecta el ordenador del módulo y se apaga.

Llegados a este punto, se realizan una serie de operaciones de mantenimiento para asegurar el correcto funcionamiento de la planta a la hora de ejecutar el siguiente experimento. Estas operaciones son las siguientes:

- Si la celda va a estar en desuso durante un largo período de tiempo, se recomienda mantener mojadas en una solución de NaCl 15% w/w las membranas. En este caso es imprescindible realizar una limpieza antes de ejecutar el ensayo.
- Inspeccionar periódicamente los filtros de 5 μ m que se encuentran en las salidas de las bombas reponiéndolos por unos nuevos en caso de tener un gran número de impurezas o bien limpiándolos mediante ácido nítrico y agua desionizada.

- Revisar el estado de las membranas una vez se ha realizado un número considerable de experimentos ya que estas pueden tener incrustaciones o bien presentar quemaduras. En el primero caso se debe lavar con abundante agua la membrana a fin de eliminar dichas incrustaciones. En el segundo, en cambio, se debe sustituir la membrana por otra nueva ya que esta ha llegado al fin de su vida útil.
- Tapar los depósitos si la planta no está en funcionamiento.
- Apagar los diferentes elementos que componen el módulo mediante las opciones que ofrece el software de control. De esta manera se evitan errores a la hora de arrancar en la próxima sesión de trabajo.

5.4.2 Experimentos de oxidación

5.4.2.1 Preparación de las muestras

Para llevar a cabo los experimentos relativos a la oxidación de tiosulfatos, se han preparado dos muestras, una con cloruros y otra sin, las cuales cumplían con las concentraciones marcadas por la disolución real. Así para la primera de las mezclas, la cual contenía sulfatos y tiosulfatos, se han pesado las cantidades correspondientes de Na_2SO_4 así como de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, disolviéndolas con agua MilliQ y enrasándolas en un matraz de 1L. Para la segunda muestra, además se ha añadido la masa de NaCl necesaria disolviéndola nuevamente con agua MilliQ y enrasándola en un matraz de 1L. Para la oxidación con sulfato de cobre, se han preparado a parte 2L de una disolución de CuSO_4 a partir de la sal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5.4.2.2 Realización de los experimentos

Para realizar la oxidación con sulfato de cobre, primero se debe asegurar que los diferentes elementos que componen el montaje experimental estén configurados acorde con las condiciones a las cuales está sometida dicha reacción. Para ello, el baño isotérmico se configura para que aporte una temperatura de 40 °C, en el agitador de palas se establece una velocidad angular constante de 500 rpm y la bomba dosificadora encargada de regular el pH de la disolución se configura para que el pH se mantenga también constante en un valor de 5 ± 0.1 a fin de evitar la aparición de subproductos no deseados como por ejemplo bisulfito (HSO_3^-).

Una vez se han configurado los diferentes elementos del montaje, se añaden a la vez las dos disoluciones, una con la muestra que se quiere oxidar y otra con la cantidad requerida de CuSO_4 , y se acciona el agitador para que se produzca la mezcla. Llegados a este punto, con ayuda de un cronómetro y una micropipeta, se van extrayendo pequeños volúmenes de disolución en períodos entre 20-30 min. Debido a la cinética de la reacción, ésta se considera acabada cuando se han alcanzado las dos horas y media de experimento momento el cual se para la agitación y se retira el vaso que contiene la disolución la cual se deja reposar durante un día para poder adquirir la última muestra. Finalmente se lavan los diferentes instrumentos que han participado en la reacción y se sumerge el electrodo del pH-metro en una solución de KCl 3 M a fin de evitar su deterioro.

Si en cambio se está realizando la oxidación electroquímica, primero se realiza el montaje del tipo de celda que se va a utilizar tal y como se explica en el apartado 5.2.1. Una vez montada la celda apropiada se establece una intensidad de corriente constante de 250 mA si se trata de celda no dividida o bien de 100 mA si es dividida y voltaje variable. Además en

ambas celdas se instaura, con ayuda de un imán, un régimen de agitación de 800 rpm. Aplicados estos parámetros, se añaden 250 mL de la muestra a oxidar y se deja que la oxidación tenga lugar adquiriendo volúmenes de muestra cada hora. Finalizada la reacción, se recoge y guarda la disolución sobrante y se procede a la limpieza de los diferentes instrumentos.

5.5 Análisis de las muestras

Una vez obtenidas las muestras, estas se analizan mediante el uso de múltiples métodos dependiendo, tanto de la naturaleza de la muestra como del experimento al que pertenece. A continuación se presentan las diferentes técnicas que se han empleado para dichos análisis.

5.5.1 Análisis de muestras mediante cromatografía iónica (CI).

Para seguir la evolución de las diferentes concentraciones de los iones Na^+ , SO_4^{2-} y Cl^- así como la determinación de las concentraciones de Mg^{2+} , Ca^{2+} y NH_4^+ en la caracterización de las muestras reales, se ha utilizado el cromatógrafo de intercambio iónico *Dionex ICS 1000-1100* fabricado por la compañía *Vertex Technics*. Éste, mediante el paso de un eluyente de diferente naturaleza por cada una de las columnas, es capaz de retener los diferentes cationes o aniones durante un tiempo concreto (tiempo de retención) provocando la aparición de un pico o señal el área de la cual da a conocer la concentración, en ppm, de dicho ion. En la figura 5.21 se enseña el cromatógrafo utilizado.



Figura 5.21 Cromatógrafo iónico Dionex ICS 1000-1100

5.5.2 Análisis de muestras mediante espectrofotometría UV-Visible.

Para la determinación de la cantidad de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ presente en cada muestra se ha usado el espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 mostrado en la figura 5.22.



Figura 5.22 Espectrofotómetro UV-Visible Hewlett Packard

En dicha técnica un haz de luz configurado a una longitud de onda concreta atraviesa la muestra contenida dentro de una cubeta, el material de la cual depende del rango energético del espectro, absorbiendo una cierta cantidad de energía (absorbancia) y provocando la aparición de una señal en forma de pico. A partir de un calibrado con diferentes patrones se consigue calcular la concentración en ppm. En el caso de analizar $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, la longitud de onda se establece en 215 nm siendo el rango energético el correspondiente al ultravioleta (UV) lo cual obliga al uso de una cubeta de cuarzo.

5.5.3 Análisis de muestras por volumetría.

A la hora de caracterizar las muestras reales, se ha empleado el valorador automático T-70 fabricado por Mettler Toledo (figura 5.23) para determinar las concentraciones de CO_3^{2-} y Fe^{2+} .

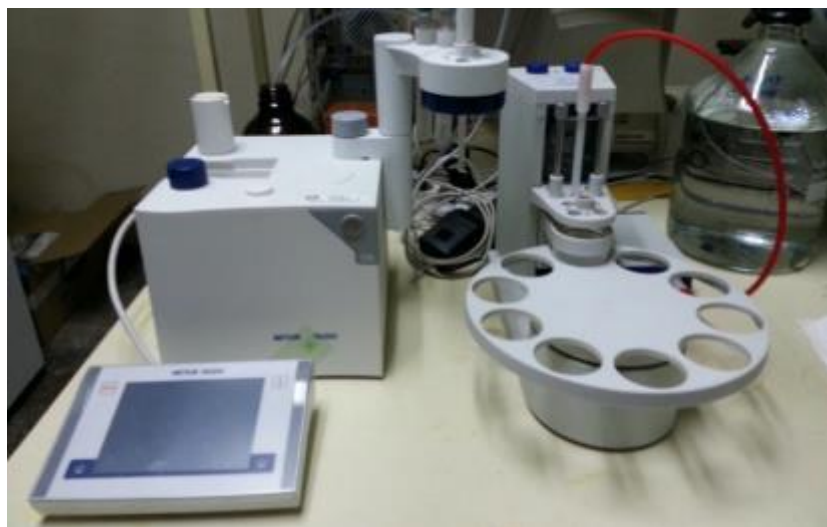


Figura 5.23 Valorador automático Mettler Toledo T-70

Para ello, con la ayuda del software y el pH-metro incluido dentro del conjunto de la máquina, se ha determinado el punto de equivalencia lo cual permite, aplicando de la ecuación 5.1, calcular la concentración del ion a analizar.

$$C_{ion} = \frac{V_{eq} \cdot C_v}{V_m} \quad (Ec. 5.1)$$

5.5.4 Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).

Debido a la presencia de sustancias orgánicas a causa de la incorporación a las muestras reales de tintes y colorantes se ha realizado un análisis del COT. Este se ha determinado mediante la ecuación 5.2:

$$COT = CT \text{ (Carbono Total)} - CIT \text{ (Carbono Inorgánico Total)} \quad (Ec. 5.2)$$

Donde el CIT representa al carbono aportado por las especies inorgánicas presentes, generalmente CO_2 , CO_3^{2-} y HCO_3^- , y el CT hace referencia a la suma del carbono orgánico e inorgánico.

Para su análisis se ha utilizado el analizador de COT Shimadzu TOC-V-CPH que se muestra en la figura 5.24.



Figura 5.24 Analizador de COT Shimadzu TOC-V-CPH

5.5.5 Análisis de sólidos mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Para el análisis de los sólidos originados en los procesos de oxidación, se ha empleado la técnica de MEB complementada con un detector de electrones secundarios. Esto permite obtener imágenes de gran resolución de las superficies de los sólidos mediante el barrido de un haz de electrones por dichas superficies. A partir de la topología mostrada en las imágenes se adquieren los porcentajes en masa de cada elemento presente en la muestra. En la figura 5.25 se muestra el módulo de MEB empleado el cual corresponde al modelo Zeiss Neon40.

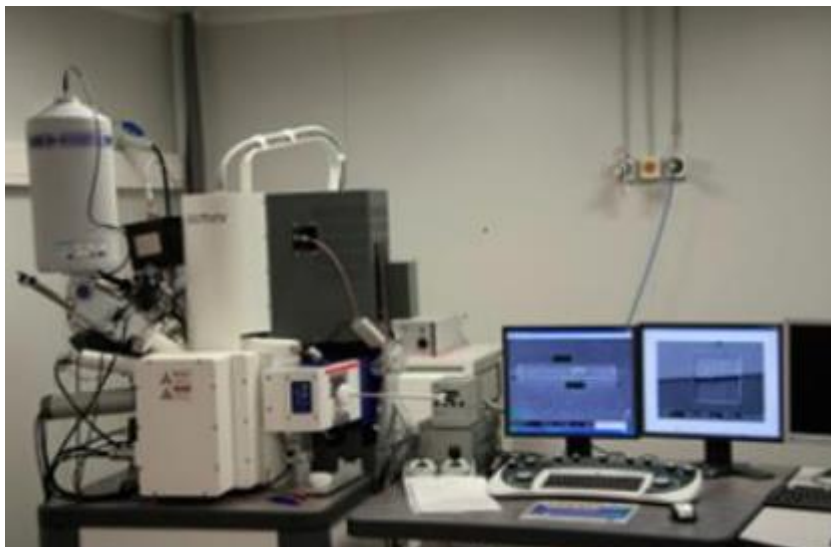


Figura 5.25 MEB Zeiss Neon40 utilizado para el análisis de sólidos

5.5.6 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Para la determinación de este parámetro, se ha hecho uso de un termoreactor modelo *Lange LT 200* el cual tiene como complemento el espectrofotómetro *Lange DR 3900*. El procedimiento seguido ha consistido por un lado en la reacción, dentro del termoreactor, de las muestras a analizar con una mezcla de sustancias formada por dicromato potásico junto con sulfato de plata y de mercurio las cuales originan la oxidación de la materia orgánica presente. Finalizada la reacción, aproximadamente 2 horas, esta se introduce dentro de un fotómetro a fin de determinar la concentración en ppm de la DQO que contienen. En la figura 5.26 se muestran los instrumentos utilizados en este análisis.



Figura 5.26 Instrumentos utilizados para el análisis de DQO. A la izquierda: termoreactor Lange LT 200; a la derecha: espectrofotómetro Lange DR 3900

5.6 Estimación de los parámetros de consumo energético y pureza de los productos obtenidos.

5.6.1 Consumo energético

Para el cálculo del consumo energético se ha utilizado la ecuación 5.3:

$$\text{Consumo} \left(\frac{kWh}{kg_{\text{producido}}} \right) = \frac{\text{Energía consumida (kWh)}}{kg_{\text{producidos}}} \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Donde por un lado, la energía consumida se ha expresado mediante la ley de joule:

$$\text{Energía consumida (kWh)} = \frac{\text{Intensidad (A)} * \text{Voltaje (V)} * \text{Tiempo (h)}}{1000} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Mientras que por el otro, la masa de producto se ha determinado a partir de las ecuaciones 5.5 o 5.6 dependiendo de si se trataba de SED (m_{p1}) o EDMB (m_{p2}). Así, para el caso de SED el cálculo de la masa producida sigue la expresión ofrecida en la ecuación 5.5:

$$m_{p1} = (kg \text{ NaCl } fin_{salm} + kg \text{ Na}_2\text{SO}_4 fin_{prod}) - (kg \text{ NaCl } ini_{salm} + kg \text{ Na}_2\text{SO}_4 ini_{prod}) \quad (\text{Ec. 5.5})$$

Por su parte, si se trata de un ensayo de EDMB solo se considera la masa de NaOH producida debido a su interés comercial. Por lo tanto, la expresión a tener en cuenta es la que se ofrece en la ecuación 5.6:

$$m_{p2} = kg \text{ NaOH } fin_{base} - kg \text{ NaOH } ini_{base} \quad (\text{Ec. 5.6})$$

A modo orientativo, el consumo tiene a aumentar a medida que se avanza con el experimento ya que los el número de kg producidos tiende a disminuir.

5.6.2 Pureza de las corrientes de producto

Para determinar la pureza de las diferentes corrientes de estudio, se ha utilizado la ecuación 5.7 [7]:

$$\text{Pureza (\%)} = \frac{C_i}{\sum_{i=1} C_i} * 100 \quad (\text{Ec. 5.7})$$

Donde C_i es la concentración en mM del ion del que se quiere calcular la pureza y $\sum_{i=1} C_i$ corresponde al sumatorio de las concentraciones de todos los iones presentes en la disolución.

Esto parámetro permite saber la calidad de las corrientes de salmuera y producto obtenidas así como de la separación producida en la corriente de alimentación.

6. Análisis y discusión de los resultados

A continuación se recopilan los resultados obtenidos en cada uno de los diferentes experimentos realizados. Para una mejor comprensión de los mismos, estos se han dividido en dos partes diferenciadas: los ensayos realizados con disoluciones sintéticas y los ensayos relativos al tratamiento de disoluciones reales.

6.1 Experimentos con muestras sintéticas

Las experiencias pertenecientes a este grupo han consistido en una serie de ensayos el objetivo de los cuales se centra por un lado, en la obtención de la composición más adecuada en cada uno de los compartimentos que conforman el módulo de SED para que la separación de la corriente salina a tratar sea lo más elevada posible y por el otro, en la comprobación de la validez de la SED a la hora de tratar con alimentaciones compuestas por más de dos iones que en el caso de estudio quedan formadas por cloruros, sulfatos y tiosulfatos.

Para conseguir el primero de los objetivos, primero se han realizado una serie de experimentos variando el tipo de ion en la solución de producto, compartimento a optimizar, para concretar el tipo de sustancia que permitía una mejor separación entre iones monovalentes y divalentes. Seleccionada la sustancia, se ha procedido a variar las concentraciones de los iones que se encuentran en los compartimentos de salmuera y producto a fin de obtener la composición que mayor separación producía. Por su parte, para la comprobación de la validez de la SED se ha realizado la desalación de una alimentación formada por los iones citados anteriormente.

6.1.1 Selección de la mejor disolución en el compartimento de producto

Para la ejecución de este grupo de experimentos, se han establecido como constantes tanto las concentraciones relativas a la corriente de alimentación ($151,1 \text{ mM Cl}^- + 230,0 \text{ mM SO}_4^{2-}$) como las pertenecientes a la corriente de salmuera ($76,0 \text{ mM Cl}^-$). Por otra parte, en el compartimento de producto se han ido modificando las condiciones iniciales mediante la variación del tipo de ion que éste incluía. En consecuencia, se han estudiado tres composiciones de producto distintas: uso únicamente de Cl^- , uso únicamente de SO_4^{2-} y mezcla de Cl^- y SO_4^{2-} .

La figura 6.1 muestra un ejemplo de la evolución de la conductividad en cada compartimento durante un experimento de SED.

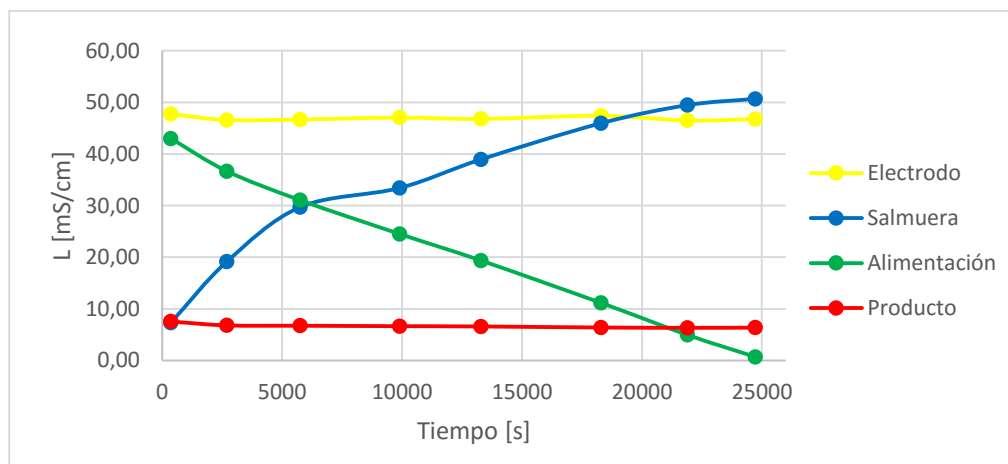


Figura 6.1 Evolución de la conductividad

Como se puede apreciar, las tendencias de las curvas presentadas son las que corresponderían a un ensayo de SED. La alimentación sufre un descenso de su conductividad ya que la cantidad de iones que ésta incorporaba inicialmente va reduciéndose paulatinamente, en otras palabras, la corriente se va desconcentrando. En cambio en la corriente de salmuera, la conductividad va ascendiendo ya que ésta capta y retiene los cationes procedentes de la alimentación (sodio) así como los aniones monovalentes presentes en el producto (cloruro) lo cual provoca que ésta se concentre con el paso del tiempo. Por su parte, tanto las conductividades de las corrientes de producto como la de limpieza de los electrodos se mantienen prácticamente constantes hecho que se debe al intercambio que se produce entre iones cloruro y sulfato si hablamos del producto o bien, si nos referimos a la corriente de limpieza, a la no interferencia de ésta con el resto de corrientes debido a la disposición de las membranas. Las tendencias presentadas en el ejemplo son comunes a todos los experimentos de SED realizados, por lo tanto se considerará como válido este criterio en los ensayos de SED que vengan a continuación.

Otro de los criterios que se ha tenido en cuenta a la hora de analizar los resultados obtenidos en los ensayos de SED ha sido la pureza que presentaban las corrientes de salmuera y producto una vez se ha finalizado con la experiencia.

Una vez introducidos los diferentes criterios, se procede a la presentación de los resultados conseguidos. En la figura 6.2 se muestran las evoluciones de las concentraciones de cada una de las corrientes en el caso de trabajar únicamente con Cl^- como producto.

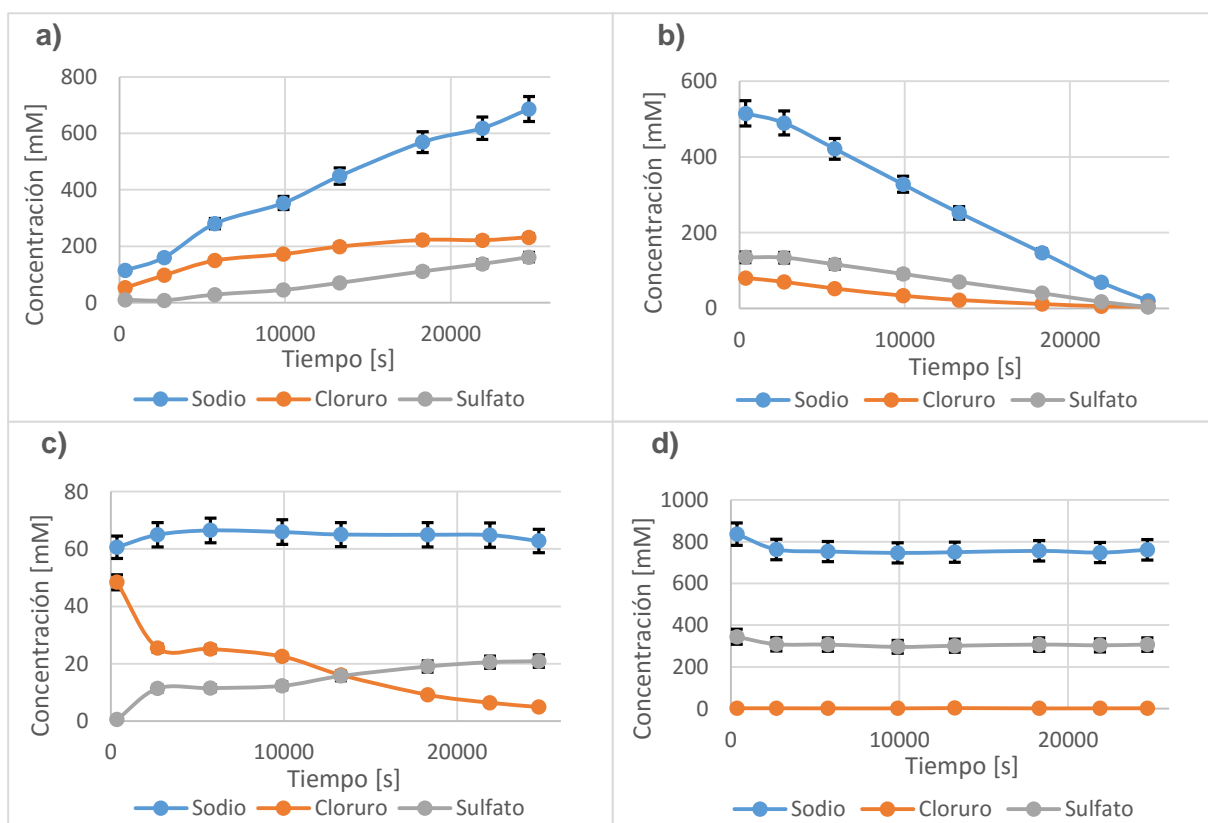


Figura 6.2 Evolución de las concentraciones en caso de Cl^- como producto en la corriente de a) salmuera, b) alimentación, c) producto, d) electrodo

Como se puede comprobar, la concentración de cloruros en la corriente de salmuera es ligeramente superior a la de sulfatos la cual cosa concuerda con el comportamiento que se esperaba ya que dicha corriente debe contener principalmente NaCl en su interior. Por su parte, en la corriente de producto se produce el efecto contrario, la concentración de sulfatos

es superior a la de cloruros lo cual tiene sentido ya que se espera que dicha corriente sea rica en Na_2SO_4 . Además, como era previsible, debido al proceso de separación que se lleva a cabo en la corriente de alimentación las concentraciones de los iones presentes en la misma van disminuyendo progresivamente. Finalmente, la corriente de limpieza de los electrodos no sufre ninguna variación en su composición. Cabe decir que, como en el caso de las conductividades, tanto las tendencias mostradas en la alimentación como en los electrodos son comunes a todos los experimentos de SED realizados, por lo tanto, a partir de este punto se supondrá que dicho comportamiento se cumple.

Presentado el caso del Cl^- , en las figuras 6.3 y 6.4 se muestran los comportamientos de los dos experimentos restantes, es decir, usando SO_4^{2-} y usando una mezcla de Cl^- y SO_4^{2-} como aniones iniciales en el compartimento de producto.

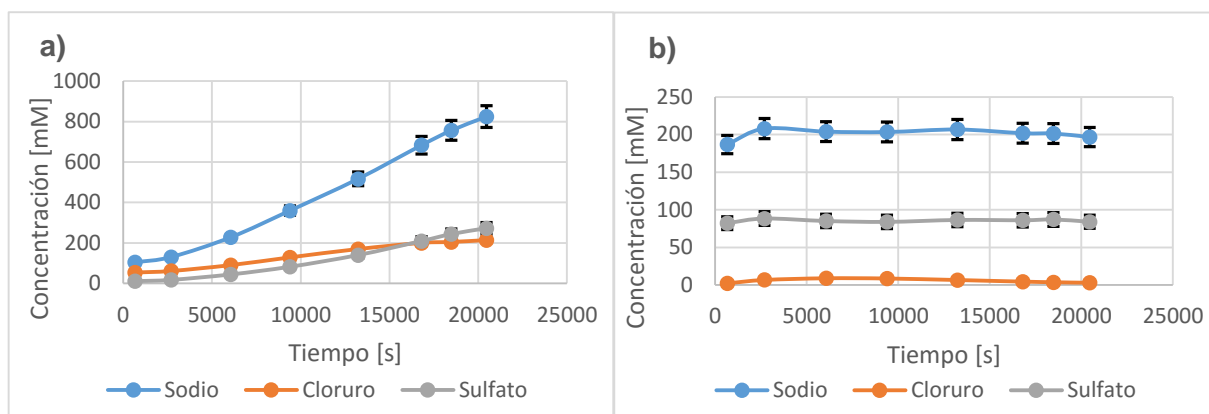


Figura 6.3 Evolución de las concentraciones en caso de SO_4^{2-} como producto. a) salmuera, b) producto

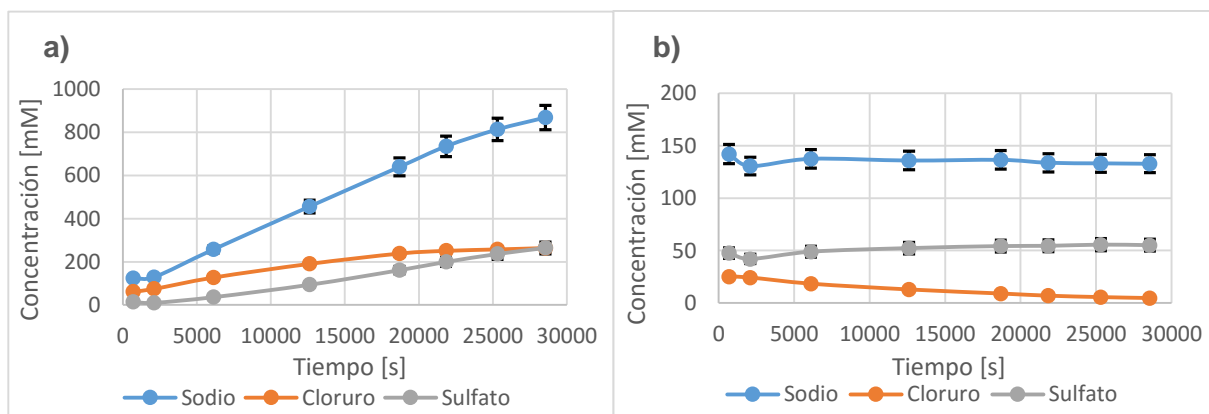


Figura 6.4 Evolución de las concentraciones en caso de mezcla como producto. a) salmuera, b) producto

Comparando con los gráficos obtenidos en el caso de usar Cl^- (figura 6.2), los comportamientos de los casos presentados (figuras 6.3 y 6.4) son peores ya que no se obtiene cloruro de sodio en la salmuera. Si se utiliza únicamente SO_4^{2-} , las concentraciones de sulfatos en la salmuera son superiores a las de cloruro en cambio si se hace uso de una mezcla ambas concentraciones llegan prácticamente al mismo valor. La causa de este comportamiento no deseado es la aparición del fenómeno de difusión. Al trabajar a altas concentraciones, el gradiente de concentración que aparece en ambas caras de la MAV se acentúa lo cual provoca un descenso de su selectividad y en consecuencia la migración de los aniones divalentes. En los casos estudiados, el contenido de sulfato en la alimentación siempre era superior al de cloruro por lo tanto al introducir una cierta cantidad de sulfatos en el producto se producía un gradiente de concentración propiciando la difusión a través de la

MAV de dichos aniones hacia la salmuera.

Por lo que se refiere a las tendencias presentadas en los productos se observa como en ambos casos la concentración de sulfatos se mantiene constante y superior a la de cloruros. Esto tiene sentido ya que en las condiciones iniciales de ambos casos hay concentración de sulfatos la cual se mantiene prácticamente constante debido a la migración de los sulfatos presentes en la alimentación.

En la tabla 6.1 se presenta una comparativa de los diferentes casos estudiados, proporcionando las purezas obtenidas tanto en la salmuera como en el producto.

Experimento	Composición producto	Salmuera		Producto	
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
		Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)
S1	76,0 mM Cl ⁻	58,9 ± 1,3	41,1 ± 3,9	19,1 ± 2,4	80,89 ± 2,8
S2	115,0 mM SO ₄ ²⁻	43,9 ± 2,1	56,1 ± 3,1	3,43 ± 4,8	96,6 ± 0,3
S3	38,0 mM Cl ⁻	50,0 ± 1,7	50,1 ± 3,4	8,0 ± 4,1	92,1 ± 1,1
	57,5 mM SO ₄ ²⁻				

Tabla 6.1 Comparativa de las purezas obtenidas en la selección de la mejor disolución de electrolito

Comparando los valores, se ve como únicamente en el caso de utilizar Cl⁻ como producto los porcentajes tanto de cloruro en la salmuera como de sulfato en el producto son superiores al 50% lo cual está acorde con los objetivos que se buscan. Por lo tanto se concluye que la mejor composición de producto es aquella que está formada única y exclusivamente por Cl⁻. Sin embargo, los porcentajes conseguidos en ambas corrientes no son del todo satisfactorios teniendo en cuenta que se quiere obtener dos disoluciones prácticamente puras en sus respectivos iones. Es por ello que los experimentos que vienen a continuación se centran en concretar qué composiciones permiten elevar cada una de las purezas hasta unos valores óptimos.

6.1.2 Determinación de las mejores concentraciones de salmuera y producto

Escogido el cloruro como sustancia que, introducida en el compartimento de producto, ofrece la mejor separación de los iones presentes en la alimentación, se han realizado una serie de ensayos para determinar aquella concentración que permite una mayor pureza en las sales que se quieren conseguir tanto en la corriente de salmuera (rica en NaCl) como en la corriente de producto (rica en Na₂SO₄). Para ello, igual que en el caso anterior, las concentraciones de la corriente de alimentación (151,1 mM Cl⁻ y 230,0 mM SO₄²⁻) se han mantenido constantes. Por su parte, las concentraciones correspondientes a la salmuera y al producto se han variado suponiendo unas cantidades de cloruros equivalentes a la mitad, igual o bien al doble respecto la cantidad de cloruros presente en la alimentación.

A continuación, en las figuras 6.5 a 6.7 se muestran las evoluciones de las concentraciones de los iones presentes en las corrientes de salmuera y producto para cada uno de los casos descritos.

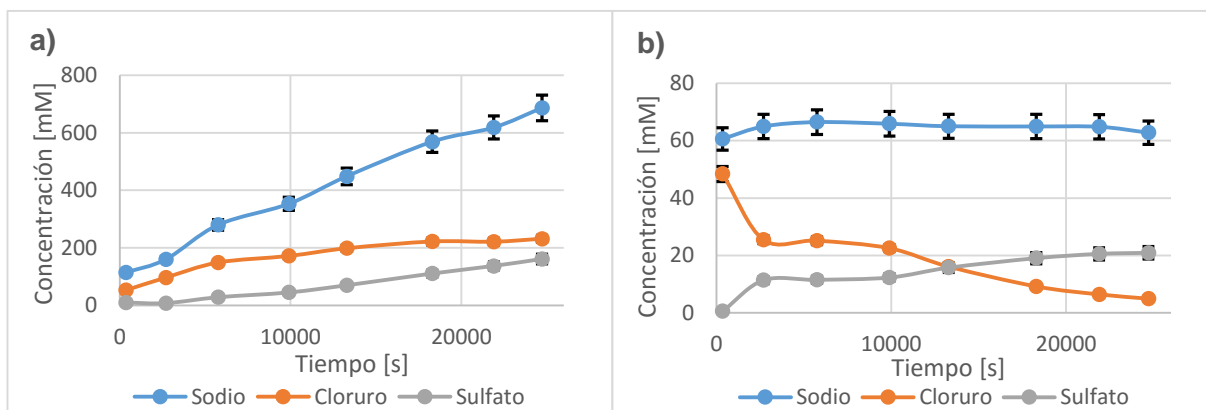


Figura 6.5 Evolución de las concentraciones considerando la mitad de Cl^- que la alimentación.

a) salmuera, b) producto

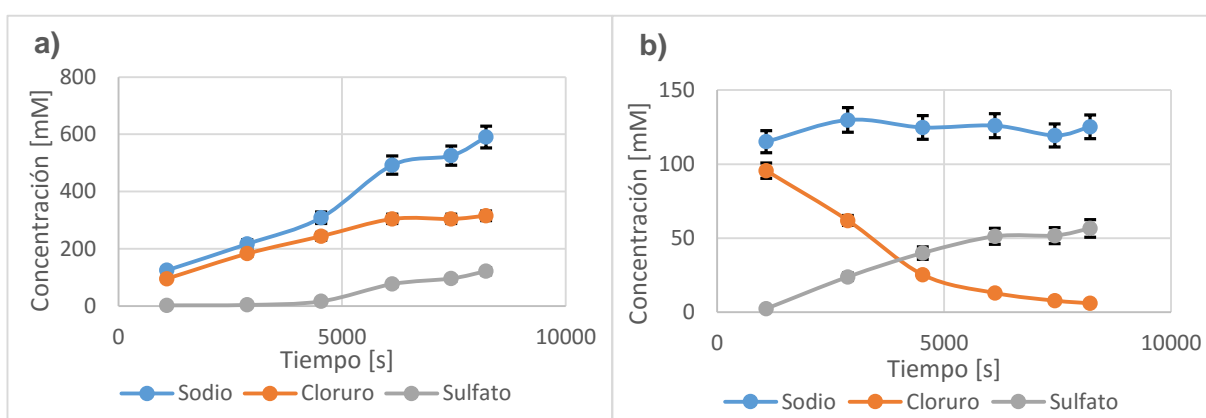


Figura 6.6 Evolución de las concentraciones considerando la misma cantidad de Cl^- que la alimentación.

a) salmuera, b) producto

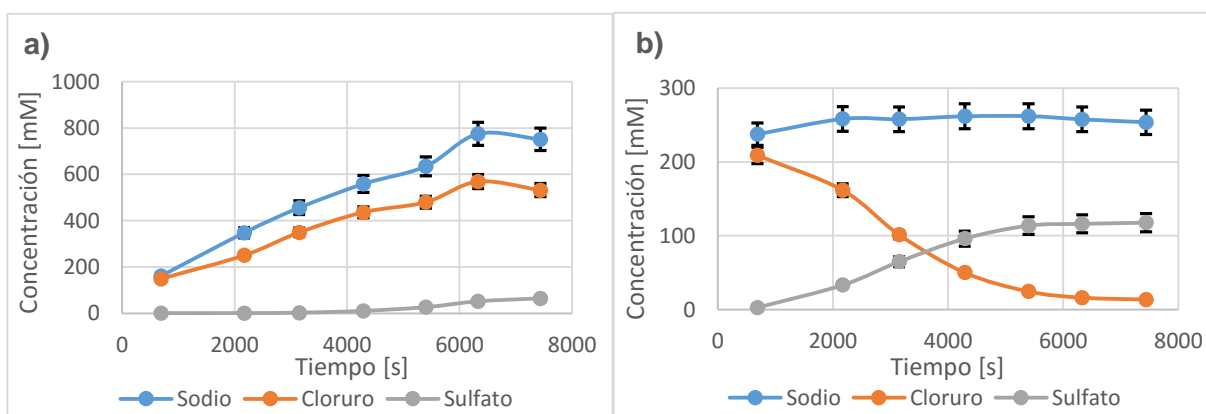


Figura 6.7 Evolución de las concentraciones considerando el doble de Cl^- que la alimentación.

a) salmuera, b) producto

Analizando las tendencias de las curvas de los diferentes gráficos expuestos, se aprecia claramente que cuanto mayor es la concentración de cloruros en ambos compartimentos, la concentración de cloruros en la salmuera es mayor. Esto principalmente se debe a la minoración de los efectos de difusión provocada por el descenso del gradiente de concentración que se produce a ambos lados de la MAV, la cual separa la corriente de salmuera de la corriente de producto. Al aumentar la cantidad de cloruros en ambas

corrientes se produce una frenada de la migración por difusión de los iones sulfatos que se van concentrando en el producto lo cual provoca que la selectividad de la MAV sea más restrictiva permitiendo únicamente el paso de pequeñas cantidades de dicho anión. Por su parte, las concentraciones de sulfatos en el producto son aproximadamente proporcionales a las concentraciones de este mismo anión en la corriente de alimentación ya que ambas corrientes quedan divididas por la MIA no selectiva la cual permite la migración de cualquiera de los aniones presentes.

Para ver con más claridad los resultados de la separación, en la tabla 6.2 se muestran los valores de las purzas obtenidas en cada uno de los casos estudiados.

Experimento	Concentración salmuera y producto	Salmuera		Producto	
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
		Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)
S.1	76,0 mM Cl ⁻	59,0 ± 1,3	41,1 ± 3,9	19,1 ± 2,4	80,9 ± 2,8
S.4	151,1 mM Cl ⁻	72,1 ± 0,7	27,9 ± 4,4	9,5 ± 3,0	90,5 ± 2,2
S.5	304,2 mM Cl ⁻	89,2 ± 0,2	10,8 ± 4,9	10,2 ± 2,8	89,8 ± 2,3

Tabla 6.2 Comparativa de las purzas obtenidas en la determinación de la mejor concentración

A medida que la concentración de cloruros va aumentando las purzas en ambos compartimentos están más acordes a los objetivos que se quieren alcanzar siendo la opción del doble de cloruro respecto a la cantidad presente en la alimentación la que mejor resultados presenta. Esto es consecuencia de la reducción de la difusión la cual provocaba el paso de sulfatos no deseados hacia la corriente de salmuera reduciendo la selectividad de la MAV.

Comprobando los resultados obtenidos, se observa que en el caso de la corriente de salmuera las purzas relativas al cloruro van aumentando considerablemente en cada experimento mientras que las relativas a los sulfatos van descendiendo. Esto hecho cumple con los propósitos que se desean ya que dicha corriente debe ser rica en NaCl y por lo tanto deben prevalecer los cloruros por encima de los sulfatos. Por su parte, en la corriente de producto no se aprecian cambios elevados en cuanto a purzas de cloruros y sulfatos se refiere ya que la MIA no selectiva permite el paso de todos los aniones presentes en la alimentación. Pese a esto, las purzas correspondientes a los sulfatos son mayores a las de cloruro lo cual propicia que la corriente sea rica en Na₂SO₄ tal y como se desea. En resumen, para lograr dos soluciones ricas en las sales que se pretenden, la opción que mejor se ajusta es aquella donde la concentración de cloruros tanto en la salmuera como en el producto corresponde al doble de la cantidad de cloruros en la alimentación.

6.1.3 Ensayo utilizando una alimentación de tres aniones.

Una vez comprobadas las características que muestran el mejor comportamiento a la hora de tratar con SED, se ha ejecutado, debido a la presencia de posibles tiosulfatos en las aguas reales, un ensayo considerando la alimentación como una mezcla de tres aniones. Para ello se ha confeccionado una sal con unas concentraciones similares a las marcadas por la compañía, esto es, 151,1 mM Cl⁻, 100,0 mM SO₄²⁻ y 65,1 mM S₂O₃²⁻. Por otro lado, las corrientes de salmuera y producto se han mantenido en las concentraciones de cloruro manifestadas en el apartado anterior, es decir, 304,2 mM Cl⁻. En la figura 6.8 se muestran nuevamente las evoluciones tanto en la corriente de salmuera como en la de producto de cada uno de los iones presentes en el experimento.

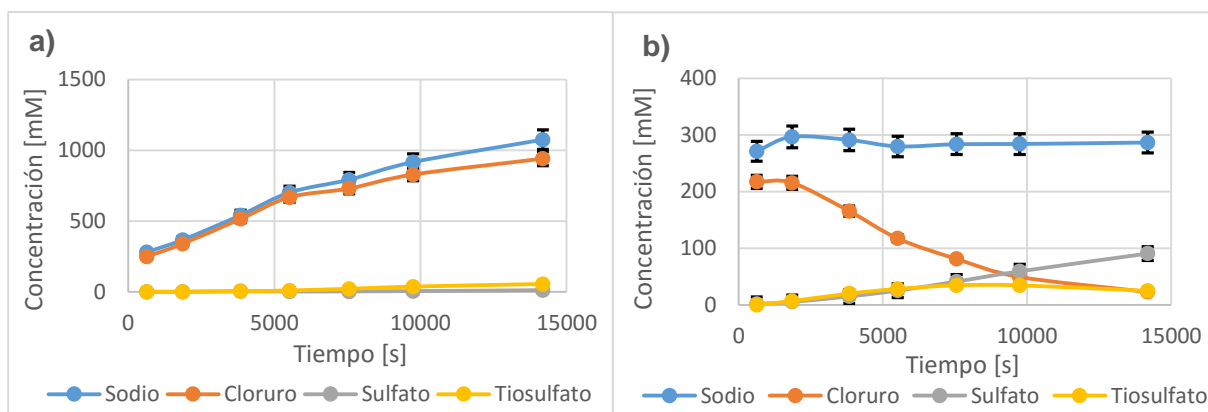


Figura 6.8 Evolución de la concentración en el ensayo con alimentación de tres aniones. a) salmuera, b) producto

Analizando la figura 6.8, se justifica que el comportamiento que se ha llevado a cabo dentro de la celda es el apropiado. Como se observa, en el compartimento de salmuera la concentración de cloruros obtenida es notoriamente superior a la que se obtiene tanto de sulfatos como de tiosulfatos mientras que en el compartimento de producto las concentraciones de tiosulfatos y sulfatos aumentan mientras que las de cloruro disminuyen.

A continuación, en la tabla 6.3 se ofrecen las purezas de cada anión obtenidas en ambas corrientes.

Exp.	Conc. salmuera y producto	Salmuera			Producto		
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
		Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)
S.6	304,2 mM Cl ⁻	93,3 ± 0,0	1,2 ± 5,1	5,5 ± 1,1	16,5 ± 1,0	65,6 ± 4,1	17,9 ± 2,1

Tabla 6.3 Comparativa de las purezas en el estudio de una alimentación de tres componentes

Comparando los valores obtenidos, se observa como el porcentaje de cloruros en la salmuera es considerablemente superior a la suma de las purezas de los aniones divalentes siendo esta corriente prácticamente pura en cloruros. En cambio en el producto, la pureza perteneciente a ambos aniones divalentes es superior a la de cloruros si bien la de sulfatos es la que más predominio tiene.

Teniendo en cuenta estos análisis, se puede concluir que la aplicación de la SED para la separación de tres componentes es una técnica satisfactoria en cuanto a resultados se refiere. Pese a esto, la posterior ejecución de un tratamiento mediante EDMB requiere que los tiosulfatos presentes en ambas corrientes sean transformados para garantizar la producción de los ácidos y bases de interés. Es por esta razón que las soluciones obtenidas, en concreto la de producto, se someten a un proceso de oxidación con el objetivo de convertir los tiosulfatos contenidos en sulfatos lo cuales tienen un mayor interés a la hora de realizar la EDMB.

6.2 Experimentos con muestras reales

Establecidos los mejores parámetros para la ejecución de SED, se han llevado a cabo una serie de experimentos con las aguas reales suministradas por la compañía. Para ello, primero se han caracterizado cada una de las muestras a fin de saber qué tipo de

sustancias contenían así como las concentraciones relacionadas con cada una. Seguidamente, se han realizado los ensayos correspondientes a las oxidaciones de tiosulfatos para comprobar si la transformación de estos a sulfato es un hecho factible y de garantías. Finalmente se han llevado a cabo los correspondientes experimentos de SED y EDMB.

6.2.1 Caracterización de las muestras reales

Antes de proceder a la realización de los experimentos relacionados con este tipo de muestras, se han identificado los diferentes elementos que las componen. Debido a la presencia de color fruto de la materia orgánica, se han llevado a cabo dos estudios: antes de filtrar y después de filtrar con carbón activo. Así mismo, para la determinación de la concentración de la mayoría de los iones solo se ha considerado únicamente la muestra filtrada debido al impedimento que suponía analizar las muestras sin filtrar por cromatografía. En la tabla 6.4 se recogen los resultados obtenidos.

	Salida Fenton		Proceso terminado		Salina	
	Sin filtrar	Filtrada	Sin filtrar	Filtrada	Sin filtrar	Filtrada
pH	11,0 ± 0,1	9,2 ± 0,1	10,9 ± 0,1	8,8 ± 0,1	7,8 ± 0,1	9,1 ± 0,1
Conductividad (mS/cm)	43,7 ± 0,1	34,6 ± 0,1	43,2 ± 0,1	32,7 ± 0,2	126,4 ± 0,4	120,3 ± 0,2
Composiciones (mM)						
Cloruro (Cl⁻)		27,6 ± 1,5		125,7 ± 6,7		497,4 ± 26,6
Sulfato (SO₄²⁻)		157,4 ± 16,5		402,5 ± 42,1		839,8 ± 87,8
Tiosulfato (S₂O₃²⁻)	9,5 ± 0,4	2,4 ± 0,1	8,5 ± 0,4	1,7 ± 0,1	< 0,1	< 0,1
Carbonato (CO₃²⁻)		2,3 ± 0,2		1,6 ± 0,1		1,8 ± 0,1
Sodio (Na⁺)		361,3 ± 23,4		843,7 ± 55,5		2616,4 ± 169,2
Amonio (NH₄⁺)		125,5 ± 5,2		104,8 ± 4,3		17,2 ± 0,7
Magnesio (Mg²⁺)		0,0		0,0		95,8 ± 1,3
Calcio (Ca²⁺)		6,2 ± 0,1		8,0 ± 0,1		4,2 ± 0,1
Hierro (Fe²⁺)		< 0,1		0,0		0,0
COT (mg C/L)	467,2 ± 12,3	15,2 ± 2,1	432,2 ± 9,4	14,6 ± 1,9	138,4 ± 7,3	66,9 ± 3,7
DQO (mg O₂/L)	2570,0	156,0	2572,0	168,0	6471,0	< 2000,0

Tabla 6.4 Caracterización de la muestras reales

Analizando los valores obtenidos, se observa como en todas las muestras se produce un descenso tanto del COT (95% en las dos primeras muestras y 52% en el caso de la salina) como de la DQO (94% en las dos primeras muestras) cuando estas son filtradas con carbón activo. Esto era de esperar ya que la función del carbón activo es la de reducir la materia orgánica, la cual se expresa mediante los parámetros de calidad citados, presente en cada una de las disoluciones. Además, se aprecia una bajada en las concentraciones de tiosulfatos antes y después de filtrar lo cual puede ser debido al descenso producido en la DQO ya que estos dos parámetros quedan relacionados mediante la ecuación 6.1 [25]:

$$1 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 400 \text{ ppm DQO (Ec. 6.1)}$$

En consecuencia, al retener la materia orgánica en el carbón activo también se retiene una cierta cantidad de tiosulfatos los cuales contribuyen en la DQO.

En referencia a las concentraciones de cada una de los iones presentes en cada muestra, se contempla que la disolución salina, como bien indica su nombre, es rica en los iones propios de una sal (Na^+ , Cl^- y SO_4^{2-}) y pobre en los iones no comunes como por ejemplo $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y CO_3^{2-} . Por lo tanto, a la hora de realizar las experiencias relacionadas con los fenómenos de SED se escogerá esta disolución como alimentación a fin de evitar daños causados por la presencia de iones no deseados. Por su parte, las muestras tanto de la salida del Fenton como del proceso terminado no se someterán a los procesos de SED debido, principalmente, al elevado número de tiosulfatos y materia orgánica presente. Pese a esto, con estas muestras se concebirán los diferentes ensayos de oxidación con el objetivo de obtener un método adecuado para reducir y transformar los tiosulfatos.

6.2.2 Experimentos de oxidación de tiosulfatos

Debido a la presencia de concentraciones relativamente elevadas de tiosulfatos tanto en las muestras pertenecientes a la salida del Fenton como al proceso terminado, se han llevado a cabo una serie de ensayos basados en la oxidación de dichos aniones a sulfatos con el fin de conseguir un método apto para su tratamiento con SED. Para realizar estos ensayos se han ejecutado dos técnicas de diferente índole: oxidación usando CuSO_4 como agente oxidante y oxidación electroquímica usando ánodos DDB y DSA. A continuación se exponen los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos.

6.2.2.1 Oxidación utilizando CuSO_4 como agente oxidante

Para la realización de los ensayos pertenecientes a este tipo de oxidación se han elaborado dos muestras, una sin presencia de cloruros y otra con cloruros en su interior, las cuales conservaban las concentraciones que, a priori, debería cumplir la muestra recogida al final del proceso de producción de colorantes llevado a cabo en la compañía. En consecuencia, las concentraciones de las disoluciones tratadas en esta oxidación han sido 100,0 mM SO_4^{2-} y 65,1 mM $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en el caso de no contener cloruros y 152,1 mM Cl^- , 100,0 mM SO_4^{2-} y 65,1 mM $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en el caso de contenerlos. Además, en los dos casos de estudio, se ha considerado a partir de la estequiometría de la reacción una concentración de CuSO_4 igual a 57,5 mM.

En la figura 6.9 se muestran las composiciones de los diferentes aniones presentes en los dos casos de estudio analizados una vez ha finalizado la respectiva reacción de oxidación.

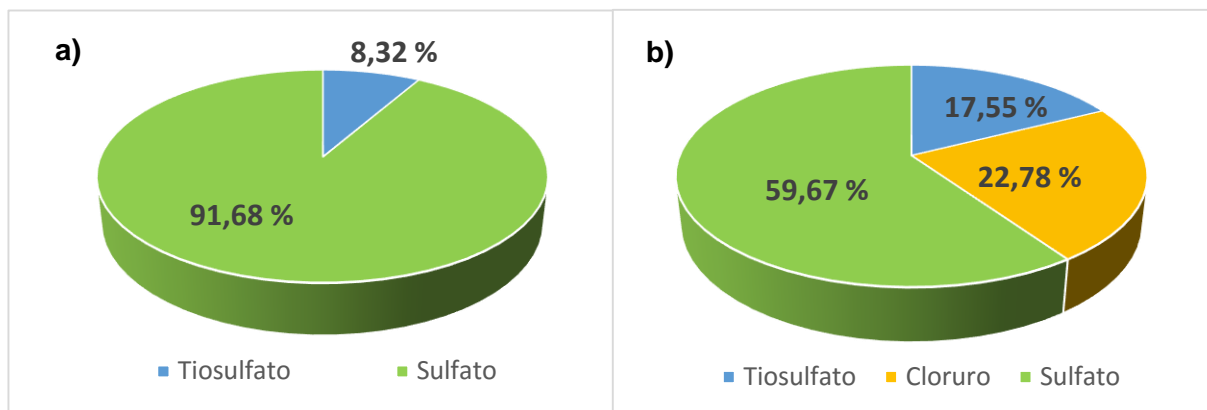


Figura 6.9 Composiciones de las muestras al finalizar la oxidación. a) Sin cloruro b) Con cloruro

Complementaria a esta información, en la tabla 6.5 se muestran los porcentajes de conversión de así como las concentraciones finales de tiosulfato obtenidas en cada uno de los ensayos.

Muestra	% conversión $S_2O_3^{2-}$	$[S_2O_3^{2-}]_{Final}$ (mM)
Sin cloruros	$67,2 \pm 0,7$	$10,4 \pm 0,4$
Con cloruros	$60,4 \pm 0,3$	$32,9 \pm 1,4$

Tabla 6.5 Condiciones finales obtenidas en la oxidación con $CuSO_4$

Tal y como muestran los resultados, la peor opción para llevar a cabo la oxidación es aquella donde los cloruros tienen acto de presencia. Esto se debe principalmente a las interferencias que producen los cloruros a la hora de realizar dicha reacción. Al ser el cloruro una sustancia no deseada, esta puede ser oxidada lo cual provoca un consumo de corriente y una reducción de la eficacia del proceso de oxidación del tiosulfato. Por lo tanto, a fin de evitar dichas interferencias, se muestra como más óptima la opción sin presencia de cloruros.

Además de los resultados conseguidos, debido a la presencia de sólidos en suspensión una vez ha finalizado la oxidación, se ha realizado un estudio de caracterización química y morfológica por MEB. En la figura 6.10 se ofrecen las imágenes de MEB de las partículas obtenidas.

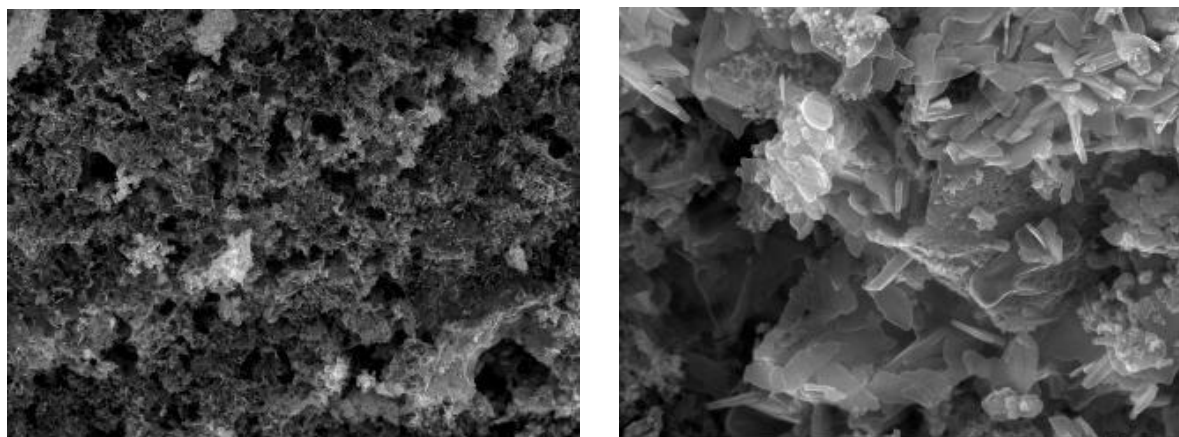


Figura 6.10 Topografía de los sólidos obtenidos en la oxidación con $CuSO_4$. Izquierda x3 aumentos derecha x30 aumentos

En la tabla 6.6 se recogen los porcentajes en masa de cada uno de los elementos presentes.

Elemento	% masa
Oxígeno (O)	17,4
Azufre (S)	16,1
Cobre (Cu)	66,5

Tabla 6.6 Composición del sólido obtenido por MEB

Analizando los porcentajes máxicos mostrados en la tabla 6.6, se aprecia como los elementos predominantes son el azufre y el cobre si bien el oxígeno siempre está presente. Por lo tanto, unido a la apariencia física (partículas finas de color negro) y a las características de la reacción (formación de azufre), se determina que el sólido obtenido es sulfuro de cobre (CuS).

6.2.2.2 Oxidación electroquímica con ánodos DDB y DSA

En los experimentos correspondientes a este tipo de oxidación, se han considerado dos tipos de configuraciones de celda electroquímica diferentes: una suponiendo que tanto ánodo como cátodo están en contacto (no dividida) y otra separando ánodo y cátodo mediante un pequeño tubo de vidrio (dividida). Las muestras a tratar han consistido en tres mezclas diferentes. En las dos primeras se han conservado las mismas concentraciones que en el caso de la oxidación con sulfato de cobre dividiendo nuevamente las muestras dependiendo de si contenían cloruros (152,1 mM Cl⁻, 100,0 mM SO₄²⁻ y 65,1 mM S₂O₃²⁻) o bien estas no contenían (100,0 mM SO₄²⁻ y 65,1 mM S₂O₃²⁻). Además, debido a los buenos resultados logrados en la SED utilizando una alimentación formada por tres componentes, se ha elegido como tercera muestra la corriente de producto de dicha experiencia, la composición de la cual era de 23,0 mM Cl⁻, 90,6 mM SO₄²⁻ y 24,8 mM S₂O₃²⁻, a fin de conocer si existe la posibilidad de incorporar el proceso de oxidación posteriormente a la SED.

En las figuras 6.11 y 6.12 se muestran las composiciones obtenidas en las dos primeras muestras una vez se ha finalizado la oxidación con ánodo DDB. Los resultados se han dividido teniendo en cuenta el tipo de configuración de celda utilizada así como la presencia o no de cloruros.

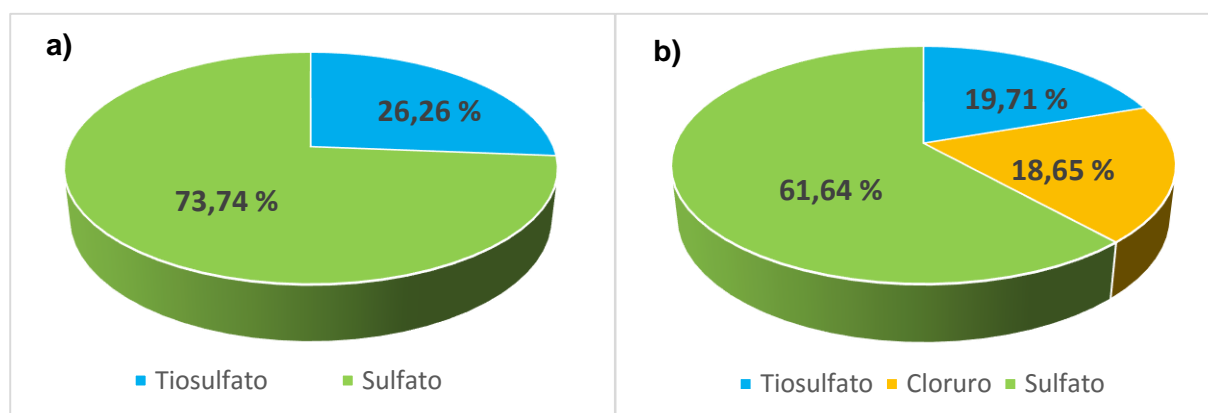


Figura 6.11 Composiciones de las muestras al finalizar la oxidación: caso DDB con celda dividida.

a) Sin cloruros b) Con cloruros

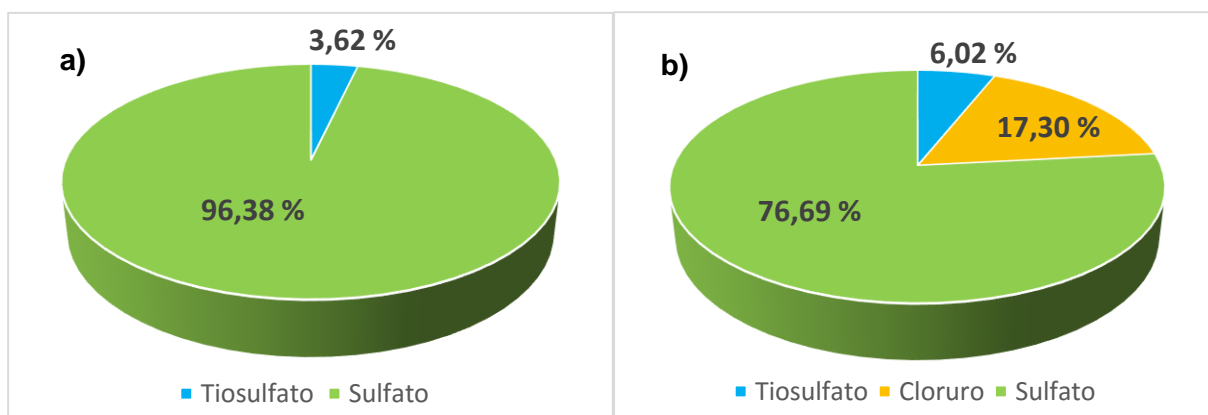


Figura 6.12 Composiciones de las muestras al finalizar la oxidación: caso DDB con celda no dividida.

a) Sin cloruros b) Con cloruros

Así mismo, en la tabla 6.7 se ofrecen las respectivas conversiones y concentraciones finales de tiosulfato.

Celda dividida		
Muestra	% conversión $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{Final}}$ (mM)
Sin cloruro	$28,2 \pm 1,0$	$48,9 \pm 2,1$
Con cloruro	$37,4 \pm 1,1$	$45,7 \pm 2,0$
Celda no dividida		
Muestra	% conversión $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{Final}}$ (mM)
Sin cloruro	$74,5 \pm 0,8$	$17,6 \pm 0,8$
Con cloruro	$80,6 \pm 0,5$	$14,3 \pm 0,6$

Tabla 6.7 Condiciones finales obtenidas trabajando con ánodo DDB

Comparando los valores obtenidos en cada una de las experiencias, se observa que la configuración de celda no dividida ofrece unos resultados mejores en cuanto a porcentaje convertido y concentración final de tiosulfato se refiere ya que, a comparación de la dividida, en esta celda se aplican unas intensidades de corriente superiores. Además, se aprecia que la presencia de cloruros ayuda a conseguir unos rendimientos de conversión más elevados. Esto es debido principalmente a la formación de hipoclorito (ClO^-) el cual actúa también como agente oxidante y, por consiguiente, ayuda a obtener unas mayores conversiones [24]. Por lo tanto se concluye que la mejor opción para llevar a cabo este tipo de oxidación es aquella que presente una configuración de celda no dividida con presencia de cloruros en su interior.

Respecto a los ensayos relativos al ánodo DSA, únicamente se ha estudiado la configuración de celda no dividida con presencia de cloruros ya que, como se ha concluido anteriormente, es la combinación que ofrece unos resultados más satisfactorios. En consecuencia, en la figura 6.13 se muestran las composiciones de cada uno de los aniones de interés una vez ha finalizado la experiencia.

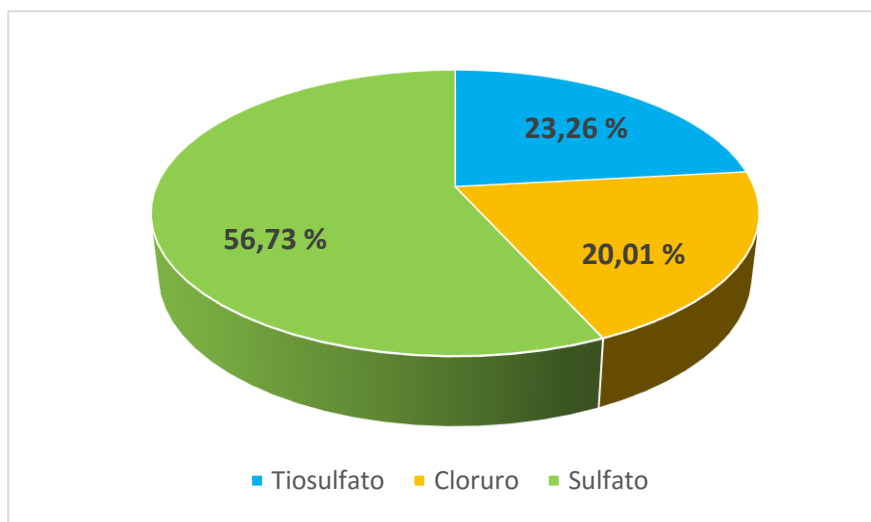


Figura 6.13 Composición de la muestra al finalizar la reacción: caso DSA con cloruros y celda no dividida

En la tabla 6.8 se muestra la conversión y concentración de tiosulfato alcanzada.

Muestra	% conversión $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{Final}}$ (mM)
Con cloruros	$33,1 \pm 0,6$	$40,6 \pm 1,7$

Tabla 6.8 Condiciones finales obtenidas trabajando con ánodo DSA

Comparando los resultados obtenidos usando el ánodo DSA con los conseguidos cuando se trabaja con ánodo DDB se observa que tanto las concentraciones finales, 14,3 mM en DDB frente a 40,6 mM en DSA, como las conversiones logradas, 81 % en DDB y 33% en DSA, son sustancialmente inferiores. Por consiguiente, se llega a la conclusión que la utilización de un ánodo DSA no es un método conveniente para la oxidación de tiosulfatos a sulfatos.

En lo que atañe a los experimentos utilizando la muestra de producto obtenida en el proceso de SED, estos han consistido en una oxidación usando por un lado el ánodo DDB y por el otro el ánodo DSA. En la figura 6.14 se exponen las composiciones finales conseguidas.

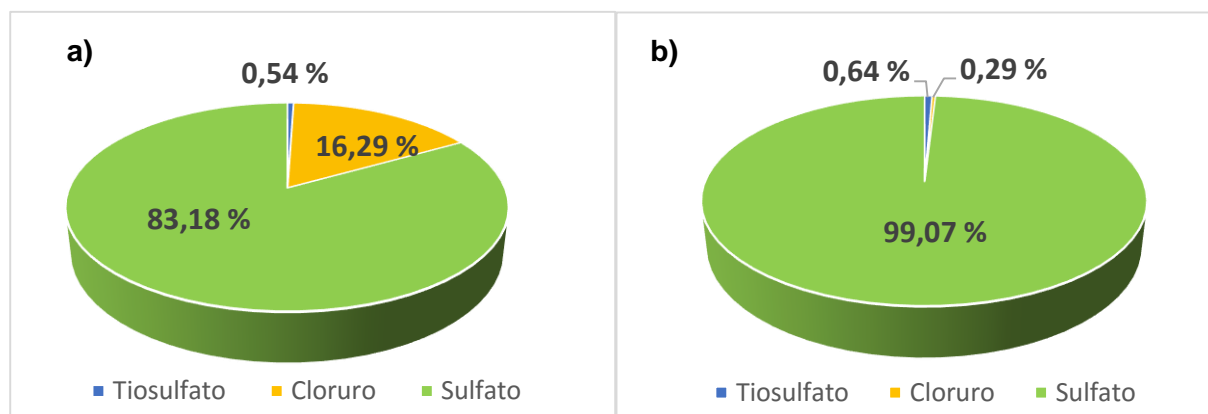


Figura 6.14 Composiciones de las muestras al finalizar la oxidación: caso producto de SED.

a) Ánodo DSA b) Ánodo DDB

Por otra parte, en la tabla 6.9 se muestran las conversiones y las concentraciones finales de tiosulfato logradas.

Tipo de ánodo	% conversión $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{Final}}$ (mM)
DDB	$97,7 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,1$
DSA	$71,2 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,3$

Tabla 6.9 Condiciones finales obtenidas trabajando con muestra de SED

Tal y como se ha concluido anteriormente, al usar ánodo DDB se obtienen nuevamente unos valores de conversión y concentración final más significativos que en el caso de utilizar ánodo DSA. Además, dichos valores son muy próximos al comportamiento ideal de la reacción ya que se consiguen porcentajes de conversión cercanos al 100% y concentraciones finales muy bajas lo cual significa que se ha conseguido una transformación casi completa de los tiosulfatos a sulfatos. Teniendo en cuenta estos factores, se puede llegar a la conclusión que la ejecución de una oxidación electroquímica con ánodo DDB una vez se ha finalizado con el proceso de SED es una idea muy plausible.

Finalmente, de manera similar a lo ocurrido en el caso de la oxidación con CuSO_4 , en la realización de los experimentos pertenecientes a este apartado también se ha producido la formación de partículas una vez han finalizado los ensayos. En la figura 6.15 se muestran las correspondientes imágenes obtenidas por MEB.

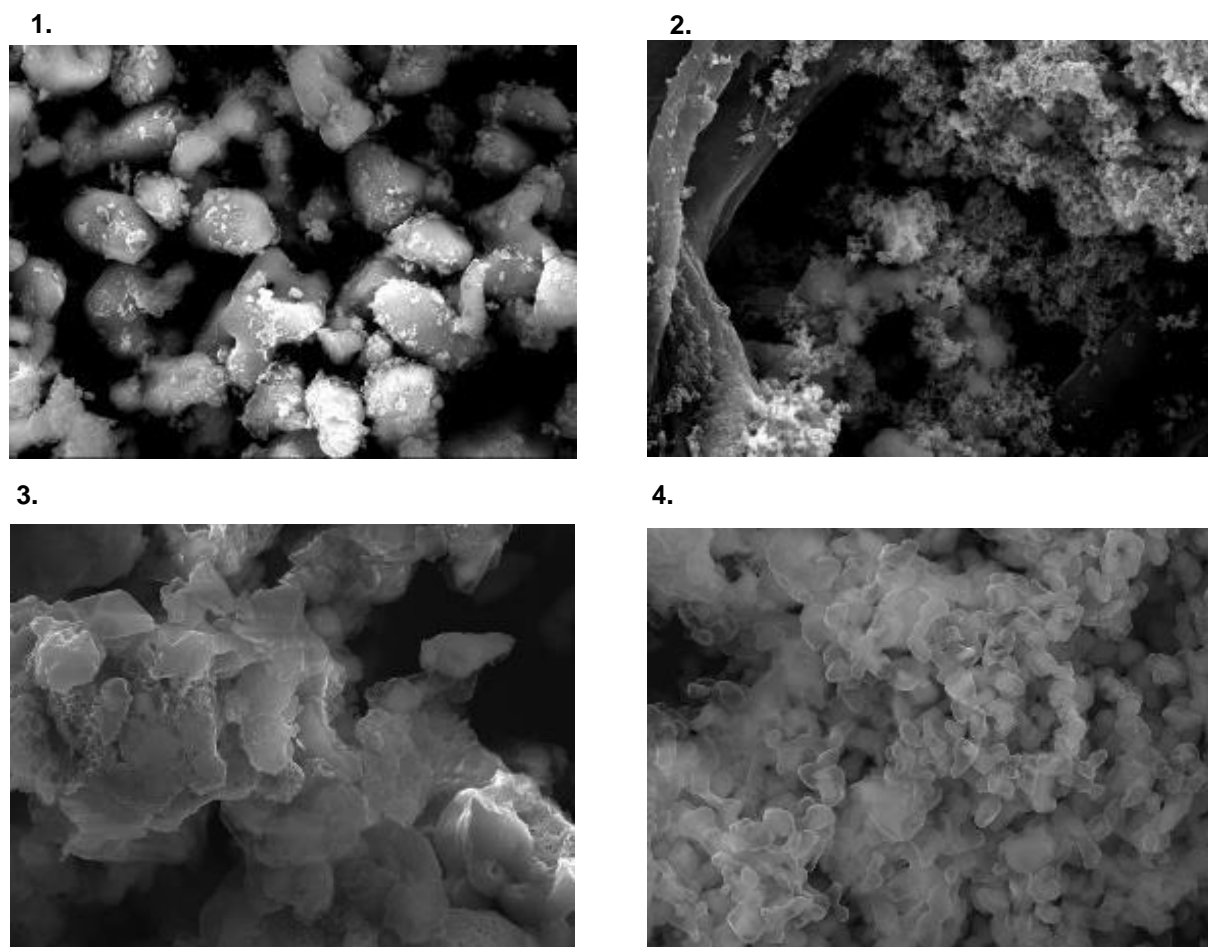


Figura 6.15 Topografía de los sólidos obtenidos. 1. Celda dividida (DDB sin cloruros)

2. Celda no dividida (DDB sin cloruros) 3. Celda no dividida (DSA muestra SED)

4. Celda no dividida (DDB con cloruros)

En la tabla 6.10 se recogen los porcentajes en masa de los elementos presentes en cada uno de los sólidos mostrados en base al análisis químico por MEB.

Sólido	% masa		
	O	S	Cu
1	33,2	38,4	28,32
2	4,3	95,7	-
3	-	100	-
4	-	100	-

Tabla 6.10 Composiciones de los sólidos

Analizando los porcentajes obtenidos, se aprecia como en todos los casos el elemento predominante es el azufre si bien en el primer caso el contenido de O y Cu era similar al contenido en S debido a una pequeña contaminación en el portamuestras. Atendiendo al análisis por MEB y a la morfología de los precipitados, la hipótesis más plausible es proponer la formación de azufre ($S_{(s)}$) como intermedio del proceso de oxidación electroquímica.

6.2.2.3 Comparativa de los ensayos de oxidación

Realizadas todas las experiencias relativas a la oxidación de tiosulfato, se procede a comparar los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos excepto las muestras previamente tratadas con SED. Por consiguiente, en la tabla 6.11 se muestra un resumen de las conversiones y concentraciones finales de tiosulfato logradas.

Tipo de oxidación	Sin Cloruros		Con cloruros	
	% conv. $S_2O_3^{2-}$	$[S_2O_3^{2-}]_{Final}$	% conv. $S_2O_3^{2-}$	$[S_2O_3^{2-}]_{Final}$
Reacción con $CuSO_4$	$67,2 \pm 0,7$	$10,4 \pm 0,4$	$60,4 \pm 0,3$	$32,9 \pm 1,4$
Electroquímica con ánodo DDB	$74,5 \pm 0,8$	$17,6 \pm 0,8$	$80,6 \pm 0,5$	$14,3 \pm 0,6$
Electroquímica con ánodo DSA	-	-	$33,1 \pm 0,6$	$40,6 \pm 1,7$

Tabla 6.11 Condiciones finales de los experimentos de oxidación

Comparando los valores que se muestran en la tabla 6.11 se aprecia que la técnica que ofrece una transformación de los tiosulfatos contenidos en las muestras a sulfatos más satisfactoria es la perteneciente a la oxidación electroquímica con ánodo DDB. Por lo tanto se determina que, debido a la validez del método, la incorporación de un sistema de oxidación electroquímica con ánodo DDB es un recurso recomendable y que cumple con los objetivos marcados. Pese a esto, cabe decir que dicho método necesitaría un proceso de optimización a fin de conseguir unas conversiones más significativas la cuales garantizarían valores residuales de tiosulfatos que no afectarían al proceso de SED.

6.2.3 Tratamiento de las aguas reales con sistemas de ED: SED y EDMB

Los experimentos pertenecientes a esta sección han consistido primero en la separación, mediante el uso de SED, de los iones presentes en la corriente de alimentación a fin de conseguir dos corrientes: una de salmuera rica en cloruros y otra de producto rica en

sulfatos. Obtenidas estas dos corrientes, éstas han actuado como alimentaciones en los respectivos experimentos de EDMB a fin de lograr los pertinentes ácidos (HCl y H_2SO_4 respectivamente) y bases (NaOH en ambos casos). A continuación se muestran los resultados obtenidos en cada una de las partes del proceso descrito.

6.2.3.1 Experimentos de SED con aguas reales

Para la realización de estos ensayos se ha escogido como corriente de alimentación, debido a sus propiedades, la disolución salina caracterizada en el apartado 6.2.1. Para asegurar el correcto funcionamiento del proceso, dicha alimentación se ha sometido a una serie de pre-tratamientos los cuales han consistido por un lado, en la reducción de la materia orgánica presentes mediante filtración con carbón activo y por el otro en la eliminación mediante intercambio iónico con zeolita sódica del contenido en Mg^{2+} y Ca^{2+} a fin de evitar incrustaciones provocadas por la precipitación de compuestos derivados de estos cationes. Por consiguiente, las concentraciones en la alimentación de los aniones de interés han sido 497,4 mM Cl^- y 840,0 mM SO_4^{2-} .

Por otra parte, para la confección tanto de la corriente de salmuera como la de producto se han seguido los criterios establecidos en el apartado 6.1.2, es decir, se han considerado unas concentraciones de cloruro iguales (497,4 mM) o bien el doble (994,8 mM) respecto a la concentración inicial presente en la alimentación.

En las figuras 6.16 y 6.17 se representan las respectivas evoluciones de las concentraciones en las corrientes de salmuera y producto para cada uno de los experimentos realizados.

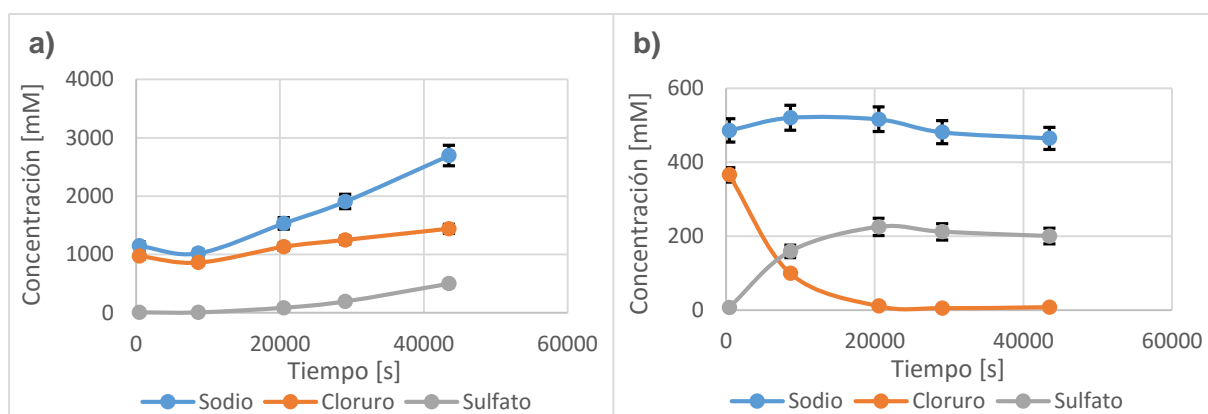


Figura 6.16 Evolución de las concentraciones considerando igual concentración de Cl^- que la alimentación.

a) salmuera, b) producto

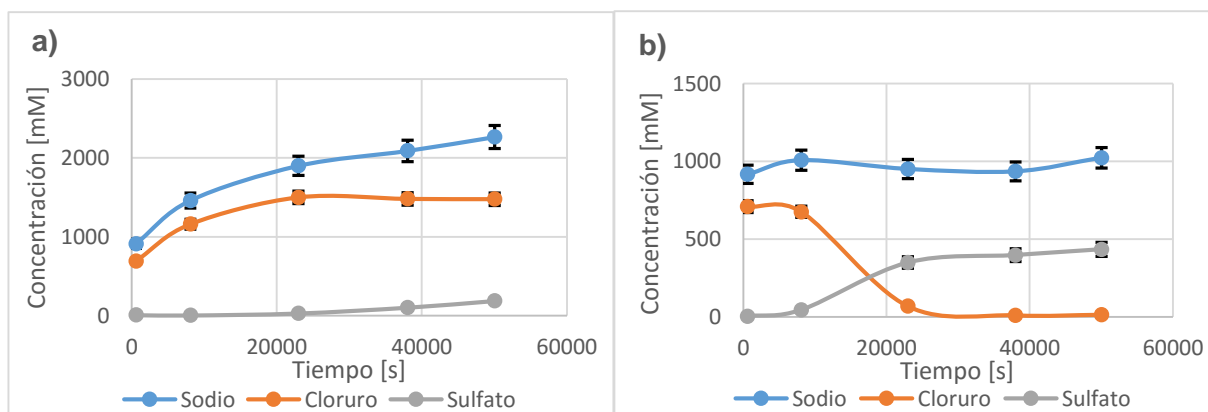


Figura 6.17 Evolución de las concentraciones considerando el doble de concentración de Cl^- que la alimentación.

a) salmuera, b) producto

Analizando las tendencias de las diferentes curvas, se aprecia cómo en el caso de utilizar una salmuera y un producto con el doble de concentración de Cl^- respecto la corriente de alimentación se consigue una separación más significativa. Esto se debe, como bien se ha explicado en el apartado 6.1.2, a la disminución de los efectos de difusión en la MAV gracias a la reducción de los gradientes de concentración de sulfatos lo cual es consecuencia del aumento de la cantidad de cloruros en ambos compartimentos. Además, como se puede observar, el proceso de separación puede considerarse terminado en ambos experimentos al llegar a un cierto valor de tiempo ya que llegados a este valor tanto las concentraciones de Cl^- en la salmuera como las de SO_4^{2-} en el producto se mantienen constantes. En los experimentos realizados, se ha seguido como criterio de finalización obtener la mayor desalación de la alimentación sin tener en cuenta una posible conservación de las concentraciones de los aniones de interés en cada una de las corrientes estudiadas. Por lo tanto, a la hora de optimizar el proceso, cabría determinar que valores de tiempo son los necesarios para obtener las mejores composiciones.

En la tabla 6.12 se presentan las purzas obtenidas en la corriente de salmuera y producto una vez han finalizado los respectivos experimentos.

Experimento	Concentración salmuera y producto	Salmuera		Producto	
		Cl^-	SO_4^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}
		Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)
S.7	497,4 mM Cl^-	74,3 ± 0,5	25,7 ± 4,7	3,9 ± 3,6	96,1 ± 1,5
S.8	994,8 mM Cl^-	88,8 ± 0,2	11,2 ± 4,9	3,1 ± 2,9	96,9 ± 2,2

Tabla 6.12 Comparativa de las purzas en el caso de trabajar con aguas reales

Tal y como muestra la tabla 6.12, las purzas de los aniones de interés en ambas corrientes son considerablemente elevadas, si bien en el segundo de los casos (994,8 mM Cl^- en salmuera y producto) son superiores, lo cual indica que las condiciones iniciales estudiadas han sido óptimas. Dicho esto, al obtener dos corrientes prácticamente puras en los aniones de interés, éstas pueden ser consideradas alimentaciones en los procesos de EDMB que se realizarán posteriormente. De esta manera, la corriente de salmuera, la cual se considera rica en Cl^- , jugará el papel de alimentación cuando se aplique EDMB para la obtención de HCl y NaOH. En cambio, la corriente de producto, la cual se considera rica en SO_4^{2-} , actuará como alimentación en el caso de querer conseguir H_2SO_4 y NaOH.

6.2.3.2 Comparativa de los experimentos de SED

Una vez se han llevado a cabo todos los experimentos de SED, se ofrece una comparativa entre los resultados obtenidos trabajando con disoluciones sintéticas (S.4 y S.5) y reales (S.7 y S.8). Esta comparativa se ha centrado únicamente en los resultados obtenidos con las mejores configuraciones de salmuera y producto, esto es, considerando unas concentraciones de cloruros iguales o el doble respecto a la alimentación. En la tabla 6.13 se muestran las purzas logradas.

Experimento	Concentración alimentación	Concentración salmuera y producto	Salmuera		Producto	
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
			Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)
S.4	151,1 mM Cl ⁻ + 230,0 mM SO ₄ ²⁻	151,1 mM Cl ⁻	72,1 ± 0,7	27,9 ± 4,4	9,5 ± 3,0	90,5 ± 2,2
S.5		304,2 mM Cl ⁻	89,2 ± 0,2	10,8 ± 4,9	10,2 ± 2,8	89,8 ± 2,3
S.7	497,4 mM Cl ⁻ + 840,0 mM SO ₄ ²⁻	497,4 mM Cl ⁻	74,3 ± 0,5	25,7 ± 4,7	3,9 ± 3,6	96,1 ± 1,5
S.8		994,8 mM Cl ⁻	88,8 ± 0,2	11,2 ± 4,9	3,1 ± 2,9	96,9 ± 2,2

Tabla 6.13 Comparativa de las purezas de los ensayos de SED

Comparando los resultados obtenidos, se contempla como en ambos casos las purezas correspondientes a los cloruros en la salmuera son menores que las purezas de sulfatos obtenidas en el producto. Esto se debe principalmente a las características de las membranas adyacentes a dichas corrientes. En el caso de la salmuera, estas membranas se tratan de MAV las cuales, debido a la no idealidad de su selectividad así como a los posibles aunque reducidos efectos de la difusión, permiten la migración de sulfatos a través de ellas contaminando de esta manera la corriente. En cambio, en el caso del producto, al ser una MIA la membrana adyacente ésta sí permite la migración de todo tipo de anión sin ningún tipo de restricción lo cual provoca que aproximadamente todos los sulfatos presentes en la alimentación queden contenidos en el producto. Asimismo, la adquisición de unos porcentajes elevados en ambas corrientes hace que la disposición de las membranas estudiada sea verdaderamente plausible.

Por otro parte, si se realiza un análisis general de los resultados, se observa como los valores de pureza correspondientes a los ensayos donde se han establecido los mismos criterios iniciales tanto en el caso de sintéticos como en aguas reales son muy parecidos. Por lo tanto, se puede garantizar que la calidad de la separación no depende de la concentración inicial de alimentación siempre y cuando se cumpla una cierta proporcionalidad entre ésta y la concentración de cloruro relativa a la corriente de salmuera y producto.

En conclusión, la aplicación de la SED como método de separación de sustancias iónicas dentro de una corriente salina, siempre y cuando se respeten las condiciones iniciales explicadas, permite obtener tanto unas concentraciones como unas purezas significativas de los aniones que se pretenden separar lo cual confiere al método un gran interés dentro del campo de la desalinización de aguas residuales.

6.2.4 Experimentos de EDMB con muestras de SED

Una vez se ha finalizado el tratamiento con SED de las aguas reales, se han sometido tanto las disoluciones de salmuera como las de producto a un proceso de EDMB a fin de conseguir los ácidos y bases asociados. Para ello, en el primero de los casos se ha escogido la salmuera obtenida en el último ensayo de SED realizado ya que contenía la mayor concentración de Cl⁻ (1477,3 mM Cl⁻) y, por consiguiente, es la alimentación apropiada para la obtención de HCl y NaOH. Por su parte, las concentraciones iniciales de HCl y NaOH han sido de 100,0 mM para ambos casos. En la figura 6.18 se muestra las evoluciones de las concentraciones de los ácidos y bases a obtener.

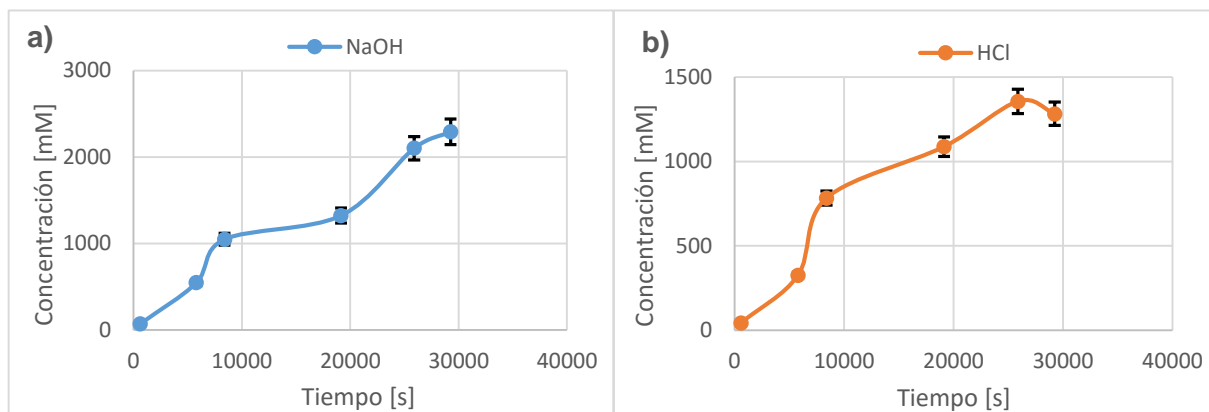


Figura 6.18 Evolución de las concentraciones de a) base y b) ácido utilizando salmuera como alimentación

En el segundo caso, se ha elegido como alimentación la disolución final de producto del último ensayo de SED ya que esta contenía la mayor concentración de SO_4^{2-} (484,8 mM SO_4^{2-}) y, por lo tanto, garantizaba la obtención de H_2SO_4 y NaOH. Por su parte, las concentraciones iniciales tanto del ácido como la base se han mantenido a 100,0 mM. En la figura 6.19 se presenta la evolución temporal de las concentraciones de los ácidos y bases correspondientes a este ensayo.

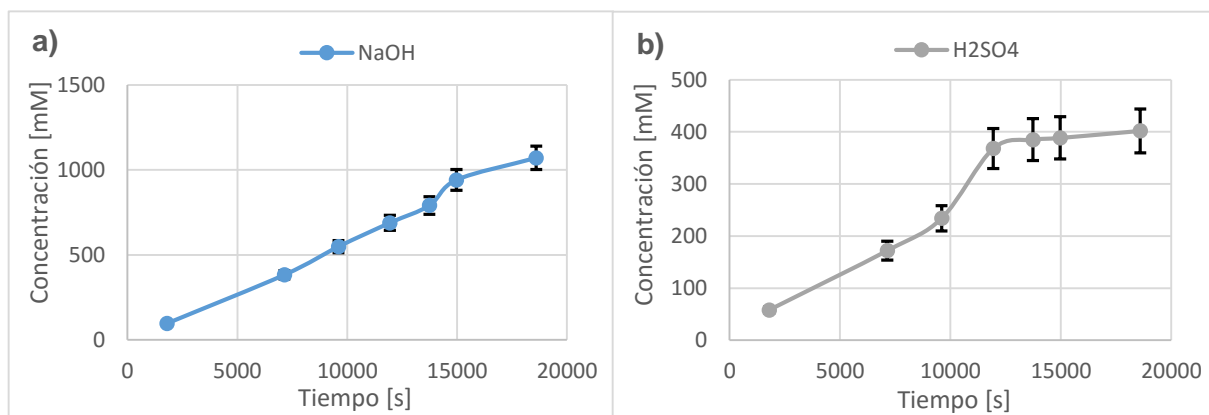


Figura 6.19 Evolución de las concentraciones de a) base y b) ácido utilizando producto como alimentación

Analizando las figuras 6.18 y 6.19, se observa como en el caso de utilizar la salmuera, la concentración final de NaOH obtenida es de 2,3 M mientras que cuando se trabaja con el producto ésta alcanza 1 M. Esto tiene mucha relevancia ya que uno de los principales objetivos de la aplicación de EDMB es la obtención, debido a su gran valor económico, de bases de alta pureza y de concentración elevada.

Si nos fijamos en los ácidos, se aprecia como para el caso de la salmuera se consigue una concentración de 1,3 M de HCl si bien para cuando se trabaja con el producto se logra obtener una concentración de 0,4 M de H_2SO_4 .

En conclusión, una vez analizados los resultados, se corrobora que el uso de EDMB para el tratamiento de las corrientes de salmuera y producto conseguidas al realizar SED es un método viable ya que se logran, por una lado, unas disoluciones de base (NaOH) prácticamente puras y concentradas las cuales tienen un valor económico importante y por el otro unas soluciones de ácidos (HCl y H_2SO_4) de concentración moderada las cuales pueden ser aprovechadas para otros tratamientos.

6.3 Análisis de los consumos energéticos

Para tener consciencia del gasto energético que se ha producido en la ejecución de los diferentes experimentos, se ha determinado el consumo energético de cada uno. El cálculo de este consumo se ha enfocado a los experimentos de SED y EDMB lo cuales, por lo general, presentan un mayor interés en cuanto a gasto energético se refiere. En la figura 6.20 se presenta la evolución del consumo energético en uno de los experimentos.

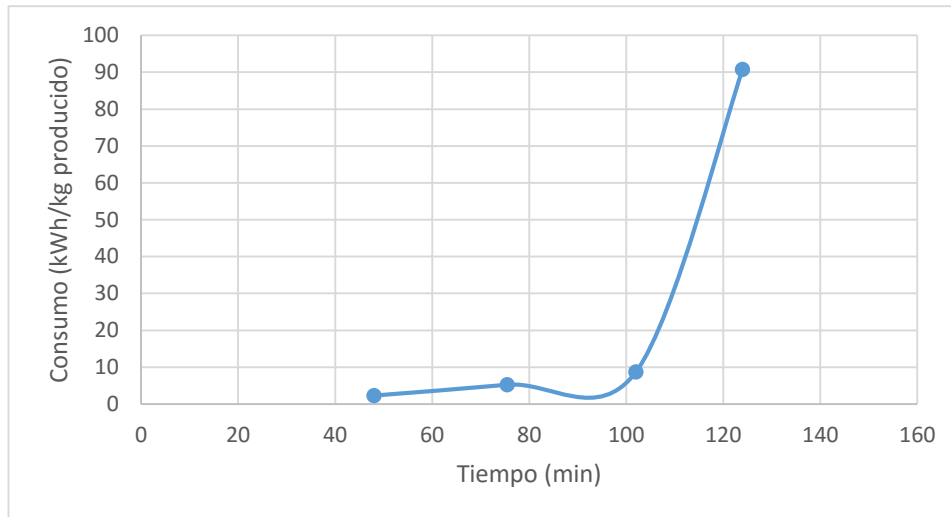


Figura 6.20 Evolución temporal del consumo para uno de los experimentos

Como se puede observar en la figura 6.20, hay un incremento paulatino del consumo hasta llegar a cierto valor donde se produce un ascenso sustancial. El porqué de dicho ascenso se debe a la estabilización que se produce al sobrepasar un cierto valor de tiempo lo cual propicia una disminución de la masa producida y, en consecuencia, un aumento del consumo.

Asimismo, en la tabla 6.14 se recogen los consumos medios los cuales se han determinado considerando solo los valores constantes de cada uno de los experimentos realizados.

Exp.	Método utilizado	Concentración alimentación	Concentración salmuera/base	Concentración producto/ácido	Consumo (kWh/kg producido)
S.1	SED	151,1 mM Cl ⁻	76,0 mM Cl ⁻	76,0 mM Cl ⁻	7,9
		230,0 mM SO ₄ ²⁻			
S.2	SED	151,1 mM Cl ⁻	76,0 mM Cl ⁻	115,0 mM SO ₄ ²⁻	35,2
		230,0 mM SO ₄ ²⁻			
S.3	SED	151,1 mM Cl ⁻	76,0 mM Cl ⁻	38,0 mM Cl ⁻	7,1
		230,0 mM SO ₄ ²⁻		57,5 mM SO ₄ ²⁻	
S.4	SED	151,1 mM Cl ⁻	151,1 mM Cl ⁻	151,1 mM Cl ⁻	5,4
		230,0 mM SO ₄ ²⁻			
S.5	SED	151,1 mM Cl ⁻	302,2 mM Cl ⁻	302,2 mM Cl ⁻	5,5
		230,0 mM SO ₄ ²⁻			
S.6	SED	151,1 mM Cl ⁻	302,2 mM Cl ⁻	302,2 mM Cl ⁻	1,9
		100,0 mM SO ₄ ²⁻			
		65,1 mM S ₂ O ₃ ²⁻			
S.7	SED	497,4 mM Cl ⁻	497,4 mM Cl ⁻	497,4 mM Cl ⁻	5,9
		840,0 mM SO ₄ ²⁻			
S.8	SED	497,4 mM Cl ⁻	994,8 mM Cl ⁻	994,8 mM Cl ⁻	2,9
		840,0 mM SO ₄ ²⁻			
B.1	EDMB	1477,3 mM Cl ⁻	100,0 mM NaOH	100,0 mM HCl	4,2
B.2	EDMB	484,8 mM SO ₄ ²⁻	100,0 mM NaOH	100,0 mM H ₂ SO ₄	15,8
Consumo medio del módulo					9,2

Tabla 6.14 Consumos medios obtenidos

Observando los resultados de consumo obtenidos, se aprecia cómo, salvo algún caso puntual, los valores correspondientes a los ensayos de SED (S.1-S.8) se sitúan dentro de un intervalo comprendido entre 5 y 7 kWh/kg producido aunque en el caso de trabajar con sintéticos (S.1-S.6) los valores de consumo generalmente son más elevados. Por su parte los consumos pertenecientes a los experimentos de EDMB son muy dispares si bien en el primer ensayo, 4,2 kWh/kg producido, es menor debido al mayor rendimiento ofrecido por las membranas.

Finalmente se observa como el consumo medio en el módulo es de 9,2 kWh/kg producido.

6.4 Diagramas finales de los procesos industriales

Concluidos todos los experimentos que atañen al presente proyecto, se han realizado los esquemas de los procesos que se llevan a cabo en la industria de la cual se han utilizado las corrientes de estudio incorporando los valores de concentración y otros parámetros analizados con las distintas técnicas que se han estudiado. Como ya se ha comentado en el apartado 5.3, estos procesos se dividen en dos partes: el proceso de producción de colorantes del cual se han obtenido las muestras a la salida del Fenton y al terminar, y el proceso de tratamiento de aguas salinas del cual se ha extraído la muestra salina.

En las figuras 6.21 y 6.22 se ofrecen los correspondientes diagramas de ambos procesos indicando en cada caso las concentraciones de las sustancias correspondientes.

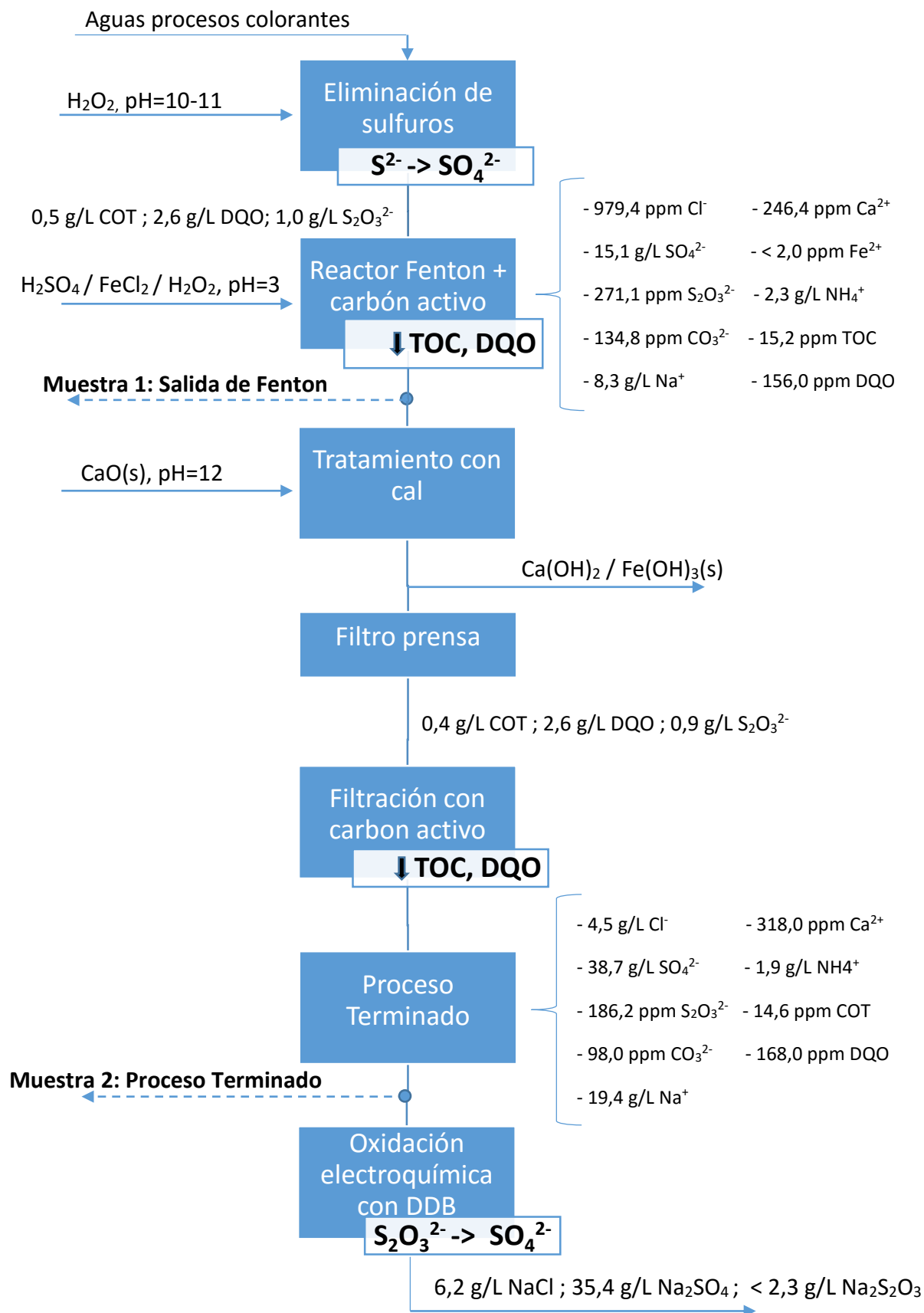


Figura 6.21 Proceso de producción de colorantes

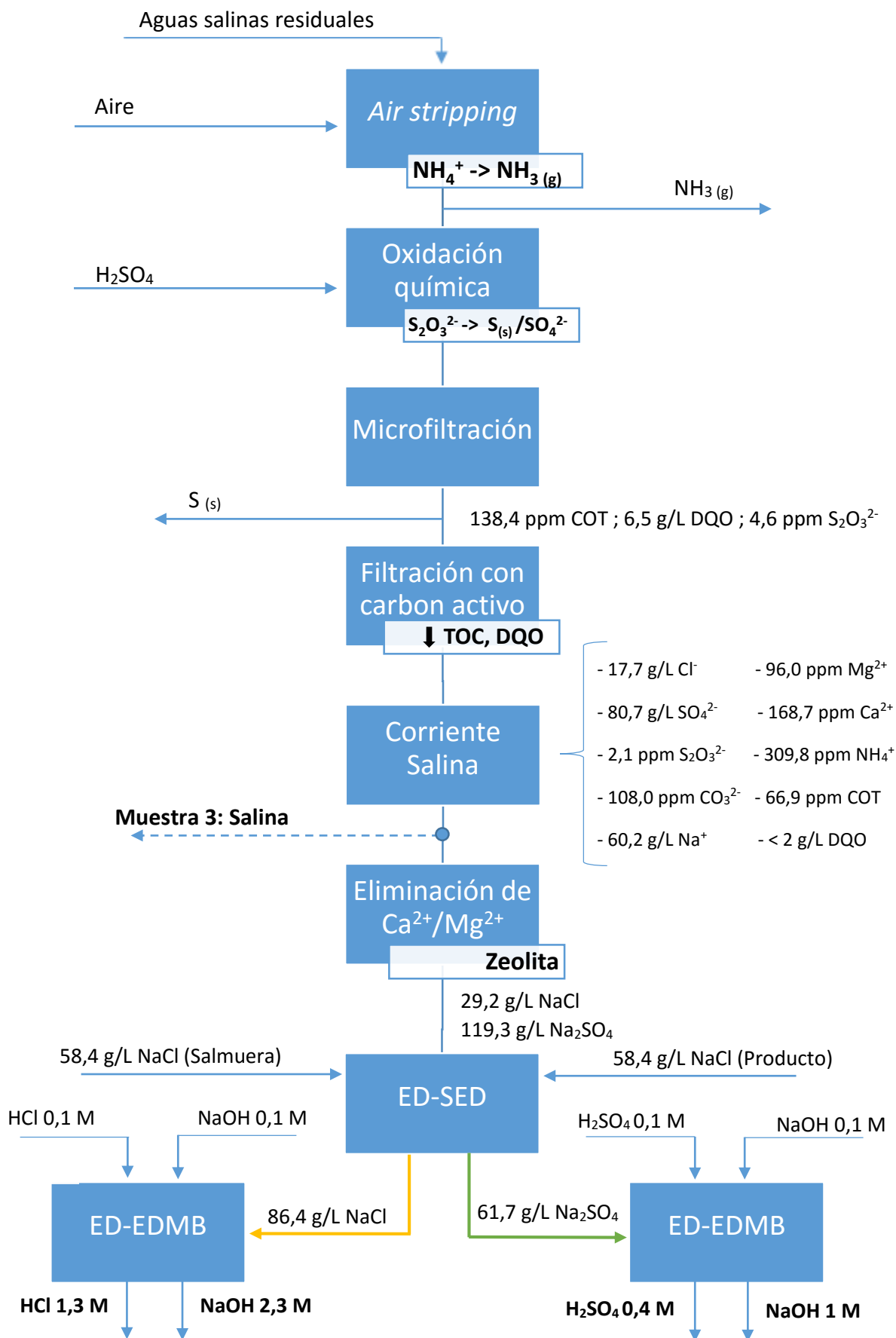


Figura 6.22 Proceso de tratamiento de aguas residuales

En el primero de los diagramas de proceso (figura 6.21), el cual corresponde al proceso de producción de colorantes en base a azufre, una corriente que contiene tiosulfato y un colorante en base a azufre es sometida a un tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en medio básico a fin de oxidar los sulfuros (S^{2-}) que ésta contiene a sulfatos (SO_4^{2-}). Una vez eliminados los posibles sulfuros, la corriente se introduce dentro de un reactor Fenton donde, mediante reacción nuevamente con H_2O_2 catalizada con hierro y en medio ácido, se reduce la cantidad de materia orgánica que ésta pueda contener. A continuación, se realiza una filtración con carbón activo, un tratamiento con cal apagada (CaO) y posteriormente una filtración mediante filtro prensa con la finalidad de eliminar el contenido en hierro y reducir el calcio los cuales se extraen en forma de precipitados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Realizado este pre-tratamiento, la muestra se filtra dentro de una columna de carbón activo para reducir nuevamente la materia orgánica presente y finalmente se somete a una oxidación electroquímica con ánodo DDB lo cual disminuye las concentraciones de tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) que la corriente pueda tener. Como resultado, se obtiene una corriente rica en cloruro de sodio (NaCl) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) la cual puede ser dirigida hacia tratamientos de aguas salinas residuales.

Respecto al segundo de los diagramas, el cual corresponde al proceso de tratamiento de aguas residuales de la compañía, la corriente salina residual a procesar se somete primeramente a un tratamiento de *Air stripping* donde se reduce la concentración de amonio (NH_4^+) mediante su transformación en amoníaco gas ($\text{NH}_{3(\text{g})}$) el cual es arrastrado a la atmósfera por la corriente de aire utilizada. Acto seguido, a la muestra se le realiza una oxidación química con ácido sulfúrico (H_2SO_4) a fin de reducir el tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) convirtiéndolo en sulfato (SO_4^{2-}) y azufre ($\text{S}_{(\text{s})}$) dónde este último se elimina posteriormente por microfiltración. El $\text{S}_{(\text{s})}$ separado es comercializado para industrias de producción de compuestos de azufre.

Una vez oxidada la muestra, ésta, antes de entrar en el módulo de SED, se filtra nuevamente con carbón activo y se le eliminan las cantidades de magnesio y calcio con el uso de zeolitas. Pre-tratada la corriente, la cual presumiblemente es rica en NaCl y Na_2SO_4 , se introduce dentro del módulo de SED donde, mediante la incorporación de dos corrientes de igual concentración en NaCl que actúan como salmuera y producto iniciales, se produce la desalación de la corriente residual obteniendo como resultado dos efluentes, uno rico en NaCl y otro rico en Na_2SO_4 . A continuación, las corrientes obtenidas se someten separadamente a dos tratamientos de EDMB donde a partir de la solución rica en NaCl se consigue ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) mientras que utilizando la solución rica en Na_2SO_4 se logra obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y nuevamente hidróxido de sodio (NaOH). Finalmente, las bases obtenidas, debido a su gran valor económico, se destinan a su venta mientras que los ácidos son aprovechados para llevar a cabo algún proceso.

7. Estudio económico del proyecto

En este apartado se detallarán los costes relacionados con el presente proyecto dividiéndolos en costes en equipamiento y material, costes de reactivos, costes en personal y otros costes. Finalmente se presenta el coste total del proyecto.

7.1 Costes en equipamiento y material

En la valoración de los costes asociados a este apartado, se han tenido en cuenta los costes unitarios de cada uno de los materiales, tanto desechables como no desechables, que se han utilizado para llevar a cabo el presente proyecto.

Respecto a los costes asociados a los equipos, se han determinado a partir de su amortización la cual viene expresada en la ecuación 7.1.

$$\text{Amortización (€)} = \frac{\text{Coste del equipo (€)}}{\text{Vida útil (años)}} \cdot \text{Tiempo de uso (años)} \quad (\text{Ec. 7.1})$$

Estos costes se han dividido en los costes asociados al módulo de SED/EDMB y sus componentes y en los costes relativos a los equipos externos utilizados para la realización de los experimentos. Asimismo, quedan excluidos aquellos equipos que se consideran amortizados como es el caso de la campana extractora o las balanzas. En la tabla 7.1 se muestran los costes en materiales utilizados [28].

Costes en materiales			
Tipo de material	Cantidad	Precio unitario (€/und.)	Coste (€)
Matraz aforado (25 mL)	6	3,94	23,64
Matraz aforado (50 mL)	30	4,11	123,30
Matraz aforado (1 L)	4	21,56	86,24
Matraz aforado (2 L)	4	28,60	114,4
Matraz kitasato (1L)	1	29,52	29,52
Vasos de precipitados	10	7,06	70,60
Matraz Erlenmeyer (100 mL)	5	2,58	12,90
Pipeta aforada (25 mL)	2	2,49	4,98
Pipeta aforada (50 mL)	2	4,31	8,62
Micropipeta (1 mL)	1	115,00	115,00
Micropipeta (5 mL)	2	150,00	300,00
Micropipeta (10 mL)	2	180,00	360,00
Puntas de micropipeta	50	0,05	2,50
Pipetas Pasteur	15	0,04	0,60
Espátula	4	3,23	12,92
Imán agitador	6	2,76	16,56
Frasco de plástico (50 mL)	250	0,82	205,00
Frasco de plástico (1 L)	16	2,31	36,96
Jeringuillas	50	0,15	7,50
Filtros de 0,20 µm	60	0,50	30,00
Filtros de 0,45 µm	10	0,35	3,50
Guantes (Talla L)	12	0,10	1,20
Viales de cromatografía	750	0,75	562,50
Subtotal			2128,44

Tabla 7.1 Costes en materiales

En la tabla 7.2 se presentan los costes asociados a los diferentes equipos.

Costes en equipamiento				
Concepto	Coste (€)	Vida útil estimada (años)	Tiempo de uso (años)	Amortización (€)
MODULO ED				
Celda SED/EDMB	1950,00	10	0,25	48,75
Membrana MAV	21,52	1	0,25	5,38
Membrana MIC	14,40	1	0,25	3,60
Membrana MIC Final	19,25	1	0,25	4,81
Membrana MIA	14,40	1	0,25	3,60
Membrana MB	72,60	1	0,25	18,15
Spacer	14,00	0,5	0,25	7,00
Depósitos	215,00	20	0,25	2,69
Filtros 5 µm	56,00	0,1	0,25	140,00
Fuente de alimentación	6910,00	5	0,25	345,50
Unidad controladora (bombeo, software...)	16280,00	10	0,25	407,00
OTRO EQUIPOS				
Cromatógrafo	26000,00	10	0,25	650,00
Espectrofotómetro UV-Visible	5900,00	25	0,15	35,40
Cubeta cuarzo	132,57	2	0,15	9,94
Valorador automático	20000,00	10	0,10	200,00
Analizador de COT	16500,00	5	0,05	165,00
Microscopio Electrónico de Barrido	32000,00	15	0,03	64,00
Analizador de DQO	5080,00	5	0,01	10,16
Subtotal				2120,98

Tabla 7.2 Costes en equipamiento

7.2 Costes de los reactivos

En este apartado se han valorado todas las sustancias requeridas para la realización de los diferentes ensayos. Para su cálculo se han tenido en cuenta los precios por unidad de masa (kg), en caso de ser un sólido, y por unidad de volumen (L) si esta se trata de un líquido. En la tabla 7.3 se muestran los gastos asociados a este apartado [29].

Costes en reactivos			
Sustancia	Cantidad	Precio unitario (€/und.)	Coste (€)
Cloruro de sodio	0,209 kg	19,28	4,03
Sulfato de sodio	0,783 kg	30,33	23,75
Tiosulfato de sodio pentahidratado	0,012 kg	27,86	0,33
Sulfato de cobre pentahidratado	0,006 kg	60,23	0,36
Bicarbonato de sodio	0,00123 kg	14,94	0,02
Carbonato de sodio	0,00264 kg	19,89	0,05
Ácido clorhídrico 37% w/w	0,081 L	18,73	1,52
Ácido sulfúrico 95-98% w/w	0,075 L	28,93	2,17
Hidróxido de sodio 50% v/w	0,072 L	25,83	1,86
Ácido metanosulfónico	0,0195 L	107,20	2,09
Agua MilliQ	250 L	1,00	250,00
Subtotal			286,18

Tabla 7.3 Costes de los reactivos

7.3 Costes en personal

Para la valoración de los costes relacionados con los recursos humanos, se ha tenido en cuenta tanto al personal encargado de la elaboración del proyecto como a las personas responsables de la dirección y supervisión del mismo. En la tabla 7.4 se muestran los costes asociados con este apartado [30].

Costes en personal			
Concepto	Tiempo (h)	Precio por hora (€/h)	Coste (€)
Lectura bibliográfica	140	15	2100,00
Planificación	30	15	450,00
Realización de los experimentos	420	15	6300,00
Análisis de las muestras y tratamiento de resultados	220	15	3300,00
Elaboración de la memoria	240	15	3600,00
Dirección y supervisión del proyecto	150	50	7500,00
Subtotal			23250,00

Tabla 7.4 Costes en personal

7.4 Otros costes

Para evaluar estos costes se ha tenido en cuenta tanto el consumo eléctrico como el de agua corriente durante la realización del proyecto. Cabe decir que el coste asociado al gasto energético de la planta de SED/EDMB se ha considerado nulo ya que en todos los casos estudiados la energía necesaria era considerablemente baja. En la tabla 7.5 se presentan estos costes.

Otros costes			
Concepto	Tiempo (h)	Precio unitario (€/und.)	Coste (€)
Agua y electricidad	-	-	800,00
Subtotal			800,00

Tabla 7.5 Otros costes

7.5 Coste del proyecto

Desglosados los costes relativos al proyecto, finalmente en la tabla 7.6 se presenta el coste total del proyecto.

Coste total del proyecto	
Tipo de coste	Coste (€)
Materiales	2128,44
Equipos	2120,98
Reactivos	286,18
Personal	23250,00
Otros	800,00
TOTAL Bruto	28585,60 €
TOTAL Neto (21% IVA)	34588,58 €

Tabla 7.6 Costes totales del proyecto

Por lo tanto, el coste final aproximado del proyecto es de 34500 €

8. Planificación

Seguidamente se presenta la planificación, mediante el uso de diagrama de Gantt, de las actividades que han constituido el presente proyecto el cual ha tenido una duración de 19 semanas. Para la realización de la planificación, primero se han tenido en cuenta las tareas de lectura de bibliografía y planificación de los ensayos previas a la experimentación. A continuación se han incluido las diferentes etapas de realización y análisis de los ensayos, así como el tratamiento de los resultados obtenidos. Finalmente, se han constatado las tareas relativas a la elaboración y corrección de la memoria escrita.

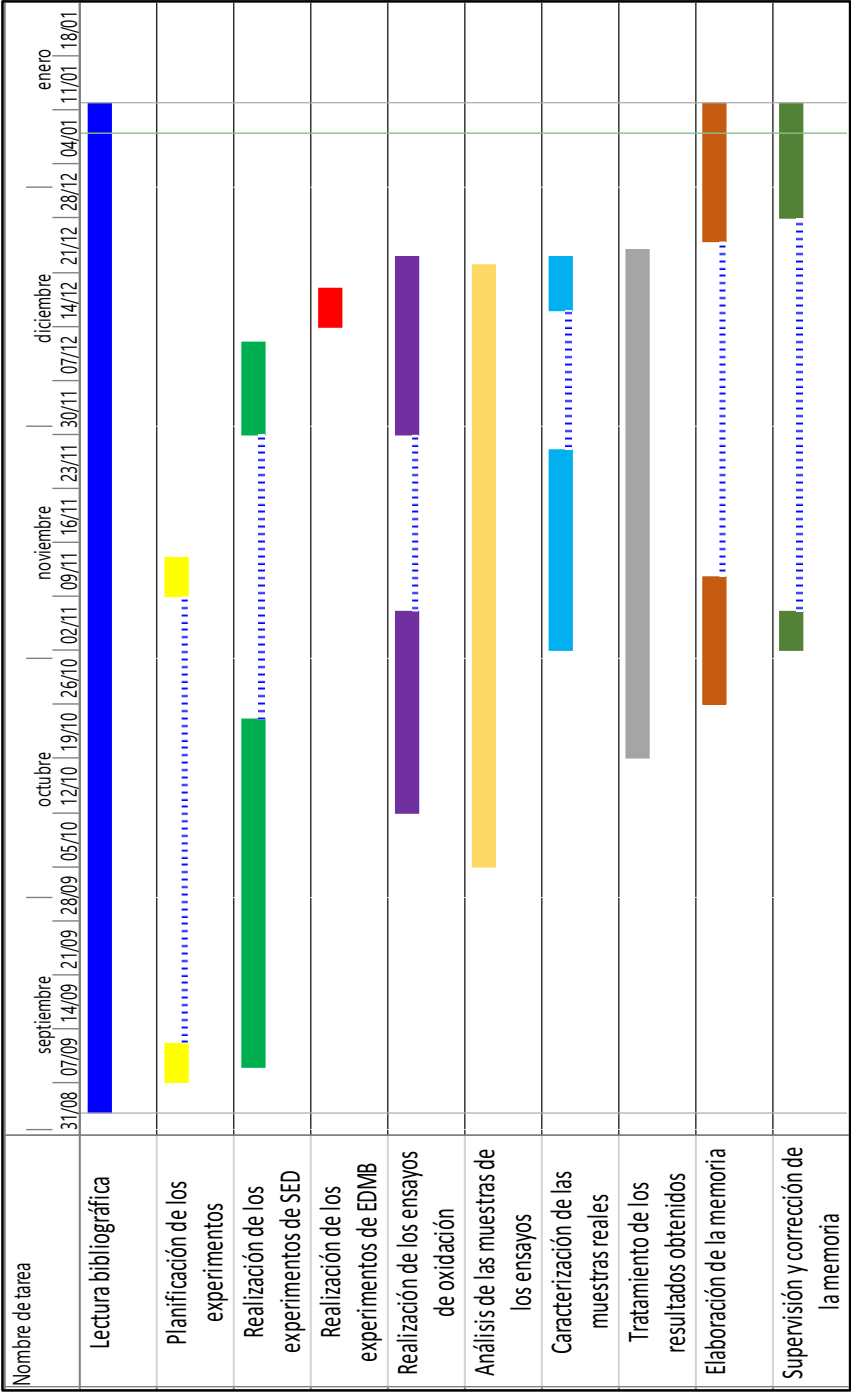


Figura 8.1 Diagrama de Gantt del proyecto

9. Análisis del impacto ambiental y buenas prácticas de laboratorio

En el presente apartado se realizará un estudio de los impactos ambientales asociados con el proyecto. Para ello, se explicará la gestión llevada a cabo para los diferentes residuos generados así como la influencia del consumo eléctrico en el medio. Finalmente se expondrán los impactos que el proyecto podría tener si este se concibe como proyecto a gran escala.

9.1 Gestión de los residuos generados.

Durante la realización de los diferentes experimentos, se generan una serie de residuos los cuales hay que gestionar de manera correcta para minimizar su impacto en el medio. Esta gestión se ha ejecutado siguiendo los criterios establecidos por la NTP 480 [31] la cual ofrece un guía de buenas prácticas para la gestión de los residuos en los laboratorios universitarios y centros de investigación. Según los criterios determinados por dicha guía y teniendo en cuenta la naturaleza de los residuos generados, se ha realizado la siguiente clasificación:

- **Soluciones acuosas inorgánicas:** se trata del sulfato y cloruro de sodio conseguidos en los ensayos de SED. El primero de ellos debe ser vertido en bidones específicos de soluciones salinas inorgánicas mientras que el segundo, debido a su elevada solubilidad y nula peligrosidad, puede ser vertido directamente en el desagüe.
- **Soluciones acuosas básicas y ácidas inorgánicas:** en este apartado se encuentran los ácidos clorhídrico y sulfúrico así como el hidróxido de sodio los cuales son obtenidos en la práctica de los ensayos relativos a EDMB. Estos se vierten en bidones específicos de ácido-base.
- **Soluciones acuosas con metales pesados:** aquí se recogen todos los residuos relativos a las experiencias de oxidación con sulfato de cobre. Estos se vierten nuevamente en bidones específicos para soluciones con metales pesados.
- **Sólidos orgánicos:** en esta categoría se encuentra el carbón activo utilizado para reducir la materia orgánica de las soluciones reales. Éste, después de lavarlo con abundante agua, se almacena también en bidones específicos para sólidos orgánicos.
- **Sólidos inorgánicos:** aquí se halla la zeolita sódica empleada para la eliminación del contenido en magnesio y calcio de las disoluciones reales. Ésta, una vez lavada y secada, se introduce también en bidones específicos para sólidos inorgánicos para su posterior regeneración.

Los envases utilizados para cada uno de los residuos nombrados en las categorías anteriores han consistido en garrafas de polietileno de alta densidad (HDPE) de 5 o 30 L de capacidad las cuales han sido etiquetadas con los colores adecuados e identificadas con las diferentes indicaciones y pictogramas homologados.

Por otro lado, también se han generado residuos materiales como papel, guantes o vidrio los cuales son reciclados en los correspondientes bidones azules de boca ancha presentes en el laboratorio.

9.2 Impacto por emisiones.

Debido al consumo de energía eléctrica para la ejecución de los experimentos, se ha considerado la emisión de los gases por combustión de las centrales eléctricas suministradoras. A fin de evaluar la contaminación relativa a estas emisiones se ha focalizado dicha evaluación en las cantidades de CO₂ generadas. Para ello, primero se ha determinado la cantidad de kWh consumidos por la planta a partir del consumo medio asociado (tabla 6.15) y el número de quilogramos producidos de media en cada experimento. Realizado este cálculo, se ha obtenido que la energía media consumida en el módulo de SED/EDMB es de 0,081 kWh.

Finalmente, a partir de los datos aportados por la organización WWF [32] donde se estima que el ratio de emisiones producidas en el año 2015 es de 0,269 kg CO₂/kWh, se ha obtenido que la cantidad final de CO₂ generada debido a la realización de los experimentos es de 21,79 g de CO₂. Esto, si se compara con la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera en el estado español durante el 2015, la cual según el balance del sistema eléctrico realizado por la Red Eléctrica Española (REE) corresponde aproximadamente a 75 millones de toneladas de CO₂ [33], se confirma que las emisiones generadas debido a la ejecución del proyecto no suponen ningún problema en cuanto a impacto ambiental se refiere.

9.3 Impacto ambiental a gran escala.

Si se concibe el proyecto a escala global, éste estaría incluido dentro del marco de las tecnologías verdes las cuales buscan soluciones para los problemas relacionados con los residuos. La utilización de métodos como la SED y la EDMB para la desalinización de corrientes de aguas salinas provenientes de otros procesos hace que el proyecto tenga connotaciones positivas respecto a su impacto ambiental y social reduciendo la contaminación de mares o ríos debido al abocamiento de efluentes residuales. Además, se generan corrientes de producto, como por ejemplo el HCl, las cuales se pueden reutilizar para tratamientos donde la presencia de estas sustancias sea imprescindible lo cual mejoraría tanto los procesos como los aspectos económicos asociados y minimizaría el impacto ambiental que éstas puedan causar.

En conclusión, se corrobora que el presente proyecto presenta un impacto ambiental compatible a escala global siempre y cuando se realicen con éxito las medidas preventivas correspondientes a la gestión de los residuos que dicho proyecto acarrea.

Conclusiones

Finalizado el proyecto, se corrobora que la implementación de SED seguida de EDMB para la separación de NaCl y Na₂SO₄ en corrientes salinas reales de alta salinidad puede ser un método adecuado. Además, también se ratifica que el uso de técnicas de oxidación para transformar el S₂O₃²⁻ a SO₄²⁻ ofrecen unos resultados con unos rendimientos elevados.

En primer lugar, se han realizado una serie de ensayos con soluciones sintéticas a fin de determinar la composición de las diferentes corrientes que componen la SED que mejor separación ofrecía. Utilizando únicamente Cl⁻ como producto, se han obtenido unas purezas del 58% en Cl⁻ dentro de la salmuera y 81% en SO₄²⁻ dentro del producto lo cual ha confirmado que, frente a las otras posibilidades la cuales incorporaban SO₄²⁻, era la alternativa más adecuada debido a la minoración de la difusión presente en la MAV.

Establecido el Cl⁻ como mejor componente, se ha determinado que para obtener una mayor separación, las concentraciones de Cl⁻ iniciales necesarias tanto en la salmuera como en el producto deben de ser el doble respecto a la concentración de Cl⁻ presente en la alimentación. Teniendo en cuenta esta consideración, se han conseguido elevar las purezas hasta un 89% tanto de Cl⁻ en la salmuera como de SO₄²⁻ en el producto, obteniendo como resultado dos corrientes prácticamente puras en los aniones de interés.

Por otro lado, se ha confirmado la validez de la SED como método de separación para alimentaciones constituidas por tres componentes. Esto se ha corroborado mediante la aplicación de SED a una alimentación sintética formada por tres aniones (Cl⁻, SO₄²⁻ y S₂O₃²⁻) obteniendo al final de la experiencia unas purezas del 93% en Cl⁻ en la salmuera así como del 65% en sulfato y 18% en tiosulfato en el producto.

En segundo lugar, se han llevado a cabo los ensayos utilizando aguas salinas industriales como alimentación. Aplicando los criterios establecidos en la realización de los experimentos con sintéticos, se ha corroborado que utilizando en SED corrientes de salmuera y producto el doble de concentradas en Cl⁻ que la alimentación se logran separaciones más significativas lo cual permite la obtención de corrientes de salmuera con purezas del 88% en Cl⁻ y corrientes de producto con purezas del 96% en SO₄²⁻ las cuales se pueden admitir como alimentaciones en los sistemas de EDMB. También se ha ratificado, mediante una comparativa entre soluciones sintéticas y reales, que las purezas de los aniones en las corrientes de salmuera y producto no se ven alteradas por las concentraciones iniciales en la alimentación siempre y cuando las concentraciones iniciales de Cl⁻ en salmuera y producto guarden una cierta proporción con la cantidad inicial de Cl⁻ presente en la alimentación. Finalmente, se ha confirmado que la utilización de carbón activo y zeolita sódica como pre-tratamientos permiten, respectivamente, unas reducciones considerables de la materia orgánica así como la eliminación casi completa de las cantidades Mg²⁺ y Ca²⁺ en disolución.

Respecto a los experimentos de EDMB, se ha determinado su validez como tratamiento posterior a la SED mediante el uso como alimentaciones de las corrientes de salmuera y producto conseguidas. De esta manera, se han logrado por un lado, soluciones de NaOH 2,3 M en el caso de utilizar salmuera (NaCl) y de 1 M en el caso del producto (Na₂SO₄) y por el otro, disoluciones de HCl 1,3 M en el caso de la salmuera y de H₂SO₄ 0,4 M en el caso de usar producto.

En referencia a los consumos medios obtenidos, estos han quedado comprendidos, salvo casos puntuales, entre 5 y 7 kWh/kg producido en todos los ensayos de SED y EDMB.

Finalmente, por lo que se refiere a la oxidación de tiosulfatos, se ha corroborado que la técnica que ofrece una mayor transformación de éstos a sulfatos es la oxidación electroquímica con ánodo DDB (Diamante Dopado con Boro) a partir de la cual se consiguen unos porcentajes de conversión del 80% reduciendo el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ contenido hasta unas concentraciones de 14 mM. Además, también se ha comprobado el buen comportamiento que ofrece dicha técnica, 98% conversión y 0,44 mM de concentración final, si ésta se desea incorporar como fase posterior a la SED actuando de esta manera como un posible pre-tratamiento en los experimentos de EDMB.

Propuesta de continuidad

A continuación se presentan diferentes propuestas de continuidad surgidas a lo largo del período de experimentación a fin de llevarlas a cabo en futuros proyectos.

- Estudiar la influencia del voltaje y la intensidad en los experimentos relativos a SED y EDMB.
- Comprobar la influencia de la variación de la temperatura de las corrientes presentes en la celda de ED así como la variación del pH en la corriente de alimentación.
- Estudiar otros modos de operación, semi-batch o continuo, en los ensayos de SED y EDMB.
- Optimizar los procesos de SED y EDMB a fin de concretar a partir de qué valores de tiempo el proceso se considera finalizado, es decir, las concentraciones de los aniones de interés se mantienen prácticamente constantes.
- En los experimentos de EDMB, comprobar la validez de la configuración de celda de dos compartimentos para la obtención únicamente de bases ya que es el producto con mayor interés económico.
- Realizar ensayos con las muestras obtenidas en los puntos pertenecientes al proceso de producción de colorantes, esto es, a la salida del Fenton y cuando el proceso está terminado.
- Mejorar las técnicas de oxidación de tiosulfatos a modo de obtener unas conversiones más significativas. Asimismo, también se propone la búsqueda de más alternativas enfocadas a la reducción de estos aniones.

Agradecimientos

Este estudio ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Waste2Product CTM2014-573302-R) y el “Govern de Catalunya” (SGR2014-50-SETRI). También dar gracias a Archroma Ibérica S.L, compañía encargada de la producción de tintes y derivados, por confiar en este proyecto ofreciendo parte de sus muestras para el desarrollo del mismo.

Agradecer a José Luis Cortina, director del proyecto, por darme la oportunidad de llevar a cabo este proyecto y ayudarme con sus consejos y experiencias en la realización del mismo.

Además, quisiera agradecer de forma especial a Mònica Reig, tutora del proyecto, por mostrar su apoyo y ayuda en todo momento que lo he necesitado, por implicarse seriamente en los aspectos que conforman el proyecto y por aguantar mis constantes dudas resolviéndolas de forma solvente y siempre con actitud positiva.

También quisiera dar las gracias a todo el personal del laboratorio, tanto del departamento donde he trabajado como del departamento de electroquímica afincado en la UB, por dejarme trabajar sin ningún problema con parte de su instrumentaría haciendo que este proyecto tenga aún más sentido y por mostrarme su ayuda y consejo a la hora de necesitar algo.

Finalmente, agradecer a mi familia y amigos por darme su cariño y apoyo en los buenos y malos momentos.

A todos vosotros, muchísimas gracias.

Bibliografía

Referencias bibliográficas

- [1] K. Ghyselbrecht, M. Huygebaert, B. Van der Bruggen, R. Ballet, B. Meesschaert, and L. Pinoy, "Desalination of an industrial saline water with conventional and bipolar membrane electrodialysis," *Desalination*. 318 (2013) 9–18.
- [2] H. Strathmann, "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications," *Desalination*. 264 (2010) 268–288.
- [3] T. Xu and C. Huang, "Electrodialysis-based separation technologies: A critical review," *AIChE J.* 54 (2008) 3147–3159
- [4] R. Bond and V. Veerapaneni, "Zero liquid discharge desalination of brackish water with an innovative form of electrodialysis: Electrodialysis metathesis," *Florida Water Resour. J.* (2011) 36–44.
- [5] A. Basile, A. Cassano, and N. Rastogi, "Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications". Woodhead Publishing Elsevier (2015).
- [6] A. L. Quoc, M. Mondor, F. Lamarche, and J. Makhoul, "Optimization of electrodialysis with bipolar membranes applied to cloudy apple juice: Minimization of malic acid and sugar losses," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 12 (2011) 45–49.
- [7] Y. Zhang, S. Paepen, L. Pinoy, B. Meesschaert, and B. Van der Bruggen, "Selectrodialysis: Fractionation of divalent ions from monovalent ions in a novel electrodialysis stack," *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 191–201.
- [8] A. T. K. Tran, Y. Zhang, J. Lin, P. Mondal, W. Ye, B. Meesschaert, L. Pinoy, and B. Van der Bruggen, "Phosphate pre-concentration from municipal wastewater by selectrodialysis: Effect of competing components," *Sep. Purif. Technol.* 141 (2015) 38–47.
- [9] A. T. K. Tran, Y. Zhang, D. De Corte, J. B. Hannes, W. Ye, P. Mondal, N. Jullok, B. Meesschaert, L. Pinoy, and B. Van Der Bruggen, "P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated selectrodialysis/crystallization process," *J. Clean. Prod.* 77 (2014) 140–151.
- [10] G. Pourcelly, "Electrodialysis with bipolar membranes: Principles, optimization, and applications," *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 919–926.
- [11] A. M. S. R. Anil K. Pabby, Syed S.H. Rizvi, "Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications". CRC Press, Taylor & Francis Group (2009).
- [12] C. Huang and T. Xu, "Electrodialysis with bipolar membranes for sustainable development," *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5233–5243.

- [13] T. Xu, "Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review," *Resour. Conserv. Recycl.* 37 (2012) 1–22.
- [14] W. Ye, J. Huang, J. Lin, X. Zhang, J. Shen, P. Luis, and B. Van Der Bruggen, "Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: conditioning NaOH as a CO₂ absorbent," *Sep. Purif. Technol.* 144 (2015) 206–214.
- [15] Y. Yang, X. Gao, A. Fan, L. Fu, and C. Gao, "An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis," *J. Memb. Sci.* 449 (2014) 119–126.
- [16] R. Ibáñez, A. Pérez-González, P. C. Gómez, A. M. Urtiaga, and I. Ortiz, "Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates," *Desalination*. 309 (2013) 165–170.
- [17] Y. Wei, Y. Wang, X. Zhang, and T. Xu, "Comparative study on regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED) and electro-electrodialysis (EED)," *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 1–5.
- [18] A. T. K. Tran, P. Mondal, J. Lin, B. Meesschaert, L. Pinoy, and B. Van der Bruggen, "Simultaneous regeneration of inorganic acid and base from a metal washing step wastewater by bipolar membrane electrodialysis after pretreatment by crystallization in a fluidized pellet reactor," *J. Memb. Sci.* 473 (2015) 118–127.
- [19] J. S. Jaime-Ferrer, E. Couallier, P. Viers, and M. Rakib, "Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Modelling," *J. Memb. Sci.* 328 (2009) 75–80.
- [20] C. Huang, T. Xu, Y. Zhang, Y. Xue, and G. Chen, "Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments," *J. Memb. Sci.* 288 (2007) 1–12.
- [21] J. Shen, J. Yu, L. Liu, J. Lin, and B. Van der Bruggen, "Synthesis of quaternary ammonium hydroxide from its halide salt by bipolar membrane electrodialysis (BMED): effect of molecular structure of ammonium compounds on the process performance," *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 841–850.
- [22] Sridhar, S.; Feldmann, C. "Electrodialysis in a nonaqueous medium: a clean process for the production of acetoacetic ester". *J. Membr. Sci.* 124 (1997) 175-179.
- [23] J. M. González-Lara, a. Roca, M. Cruells, and F. Patiño, "The oxidation of thiosulfates with copper sulfate. Application to an industrial fixing bath," *Hydrometallurgy*. 95 (2009) 8–14.
- [24] K. Waterston, D. Bejan, and N. J. Bunce, "Electrochemical oxidation of sulfide ion at a boron-doped diamond anode," *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 367–373.
- [25] Archroma Ibérica S.L. . "Descripción química del proceso de tratamiento de aguas de tiosulfato para obtener azufre recuperado", *Documento confidencial*. (2015).
- [26] M. Badruzzaman, J. Oppenheimer, S. Adham, and M. Kumar, "Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes," *J. Memb. Sci.* 326 (2009) 392–399.

- [27] P. Altmeier, "*Electrodialysis Cell Unit: PCCell ED 64-4 User Guide*", PCCell GmbH (2015).
- [28] P. Altmeier, "*PCCell Data Acquisition Box User Guide*", PCCell GmbH (2015).
- [29] Lista de precios de Tecnylab. <http://www.tecnylab.es> (fecha de consulta: 29-12-2015)
- [30] Lista de precios de Panreac. <http://www.panreac.es/es/component/rsform/> (fecha de consulta: 29-12-2015)
- [31] BOE, "XVII Convenio colectivo general de la industria química", (2013) 26416-26533. http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2013-3750 (fecha de consulta: 30-12-2015)
- [32] F. T. Aijón and X. G. Solá, "NTP 480: La gestión de los residuos peligrosos en los laboratorios universitarios y de investigación," *INSHT*. (2006) 6. http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/401a500/ntp_480.pdf (fecha de consulta: 3-1-2015)
- [33] World Wildlife Fund for Nature (WWF), "Observatorio de la Electricidad: noviembre 2015" (2015) 1–7. http://awsassets.wwf.es/downloads/oe_nov_2015.pdf (fecha de consulta: 3-1-2015)
- [34] Red Eléctrica Española (REE), "El sistema eléctrico español: avance del 2015", p. 16, 2015. http://www.ree.es/sites/default/files/downloadable/avance_informe_sistema_electrico_2015_v2.pdf (fecha de consulta: 3-1-2015)